



TITLE:

強誘電性磁器の分極現象とその電気音響変成器への応用に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

川端, 昭

CITATION:

川端, 昭. 強誘電性磁器の分極現象とその電気音響変成器への応用に関する研究. 京都大学, 1965, 工学博士

ISSUE DATE:

1965-12-14

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r623>

RIGHT:

強誘電性磁器の分極現象とその
電気音響変成器への応用に関する研究

川 端 昭

強誘電性磁器の分極現象とその 電気音響変成器への応用に関する研究

川 端 昭

昭和40年3月

DOC
1965
5
電気系

目 次

内 容 梗 概

第 1 部 強誘電性磁器の分極現象と誘電余効

第 1 章 緒 論	1
第 2 章 強誘電性と誘電余効	7
2.1 まえがき	7
2.2 容量と誘電体損失の経時変化	7
2.3 誘電余効の機構	12
2.4 強誘電性と誘電余効の関係	18
2.5 電界印加と誘電余効	23
2.6 あとがき	27
第 3 章 絶縁破壊に及ぼす誘電余効の影響	28
3.1 まえがき	28
3.2 試料および実験方法	28
3.3 直流絶縁破壊電圧に及ぼす誘電余効の影響	31
3.4 交流絶縁破壊電圧に及ぼす誘電余効の影響	34
3.5 絶縁破壊と分極の反転および空間電荷との関係	35
第 4 章 外部電界による分極処理と残留分極の経時変化	37
4.1 まえがき	37
4.2 磁器の分極処理	37
4.3 磁器の分極処理の機構	42
4.4 残留分極の経時変化	49
4.5 経時変化と空間電荷	58
4.6 $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系磁器の分極処理と経時変化	66
4.7 あとがき	69

第2部 強誘電性磁器の誘電的非直線性とその応用

第5章 緒 論	71
第6章 誘電的非直線性に及ぼす誘電余効の影響	76
6.1 まえがき	76
6.2 誘電履歴曲線に及ぼす誘電余効の影響	76
6.3 容量の直流電圧特性に及ぼす誘電余効の影響	88
6.4 あとがき	91
第7章 強誘電性磁器の誘電的非直線性	92
7.1 まえがき	92
7.2 BaTiO_3 磁器の誘電的非直線性	92
7.3 $\text{PbZrO}_3 - \text{BaZrO}_3$ 系磁器	94
7.4 $(\text{Ba}, \text{Pb})(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ 系磁器	98
7.5 $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ 系磁器	101
7.6 BaTiO_3 半導体を用いた障壁容量	109
7.7 あとがき	118
第8章 強誘電性磁器を用いた非直線素子の応用	120
8.1 まえがき	120
8.2 強誘電体パラメトロン	120
8.3 記憶素子への応用	137
8.4 高周波高電界を加えたときの非直線素子の特性	148
8.5 あとがき	156

第3部 強誘電性磁器の電気音響変成器への応用

第9章 緒 論	157
第10章 電歪ならびに圧電効果に及ぼす誘電余効の影響	158
10.1 まえがき	158
10.2 電歪蝶型履歴曲線に及ぼす誘電余効の影響	158
10.3 一定電圧を印加したときの歪の変化	162
10.4 分域の 90° 回転と 180° 反転	163
10.5 あとがき	168

第11章 振動子における結合振動	170
1 1.1 まえがき	170
1 1.2 3次元結合振動	171
1 1.3 結合振動の電氣的等価回路	189
1 1.4 結合振動理論の誤差	192
1 1.5 迂り振動	198
1 1.6 あとがき	201
第12章 強誘電性圧電材料の弾性定数とその温度特性	202
1 2.1 まえがき	202
1 2.2 BaTiO ₃ 磁器の温度特性	202
1 2.3 BaTiO ₃ 単結晶の温度特性	204
1 2.4 (Ba _{0.96} Ca _{0.04})TiO ₃ 磁器の温度特性	208
1 2.5 PZT磁器の温度特性	209
1 2.6 磁器振動子の温度特性の制御	212
1 2.7 あとがき	217
第13章 圧電振動子の振動姿態と指向性	218
1 3.1 まえがき	218
1 3.2 屈曲型振動子	218
1 3.3 球面状振動子	221
1 3.4 角柱振動子の振動姿態	224
1 3.5 円周状配列の指向特性	227
1 3.6 円音源を稠密に配列したときの指向性	234
1 3.7 屈曲振動をする円板の指向性	239
1 3.8 あとがき	242
結 言	244
謝 辞	245
付 録	247
文献目録	267
引用文献	269

内容梗概

本論文は強誘電性磁器とくにチタン酸バリウム系磁器を中心とした材料の誘電分極に伴う誘電余効の現象、誘電的非直線性、圧電の性質および弾性的性質について論じ、その応用についての研究をのべたものであり、3部13章から成っている。

第1部は強誘電性磁器の誘電分極に伴う誘電余効に関する研究をのべた。

第1章では本研究に共通した試料の作成方法および測定法について記述した。

第2章では誘電分極に伴う誘電余効現象の機構について論じた。すなわち磁器の容量と誘電体損失の経時変化を測定すると初期条件によりかなりの余効現象があらわれることを示し、これを誘電余効現象と名付けた。この現象の緩和時間から誘電余効現象の機構は強誘電性と関係があるもので磁器内の空間電荷の挙動と常誘電物質の歪のクリープ現象等により説明できることを示した。これらの点を確認するためにチタン酸バリウム以外の強誘電性磁器やそれらと類似の構造をもっている常誘電性物質についても同様の測定を行ない、誘電余効の現象は強誘電性物質にあらわれる特異な現象であることを明らかにし、さらに温度変化あるいは印加電圧の変化に伴い、誘電的性質のみならず弾性的性質にも余効現象があらわれることを実験的に示した。

第3章では磁器の絶縁破壊電圧に及ぼす誘電余効の影響についてのべた。すなわち誘電余効現象が空間電荷の移動と歪のクリープ現象にもとづくものであるとすると分域配列の安定化と関係がある。そこで分域配列が安定化した試料とまだ安定化していない試料について直流絶縁破壊電圧、およびその温度特性、直流電圧の上昇速度を変えた場合について破壊電圧ならびに交流絶縁破壊電圧等を測定し、その結果強誘電性磁器の絶縁破壊は結晶の分域反転と磁器内の空間電荷の移動により著しく影響を受けることを示した。

第4章では磁器の分極処理と残留分極の経時変化について論じた。従来分極処理は電圧、分極時間および温度の関数とされていたが、分極処理時の試料の分域配列の安定化に著しく影響を受けることを実験的に明らかにし、余効現象が分域配列の安定化と関係があることを示した。さらにこのモデルにしたがい分極処理に伴う電気機械結合係数と印加電圧、印加時間および温度との関係式を空間電荷の振舞を考慮して誘導し、ほぼ実験結果を説明することができた。さらにこの結果から誘電余効現象を積極的に利用した新しい分極法を開発した。また分極処理後の圧電的性質の経時変化を測定してその機構を明らかにし、従来行なわれて

いた電界冷却法による圧電磁器が他の分極処理によるものに比べて経時変化が著しい原因を解明した。これらの研究によりこの種圧電磁器の経時変化と安定性が明確になり、実用化促進の基礎を築いた。

第2部は強誘電性誘器の誘電的非直線性に注目し、それに適する材料の製法とその特性について検討し、非直線素子への応用例についてのべたものである。

第5章においてはすでに知られている誘電的非直線性をあらわす式を示し、非直線性と材料定数との関係をのべた。

第6章では誘電的非直線性に及ぼす誘電余効の影響をのべた。主として誘電履歴曲線の経時変化についてしらべ、分域配列が安定化するにしたいプロペラ型の履歴曲線を書くようになることを示し、さらに直流電界を加えると非対称な履歴曲線を示すことを明らかにした。したがって強誘電領域では余効現象を伴うため、複雑な特性を有するのでこの種の材料は非直線素子として使用できないが、キュリー温度付近あるいはそれ以上の温度で使用する必要があることを示した。

第7章では誘電的非直線性のすぐれた材料の製法について研究し、その誘電的性質についてしらべた結果を記述した。すなわち、 $\text{PbZrO}_3 - \text{BaZrO}_3$ 系磁器、 $\text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ 系磁器はいずれも PbO を含むので PbO の蒸発を防止する方法を種々検討した。さらに $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ 系磁器は焼成が容易でしかも非直線性もすぐれていることを見出した。また BaTiO_3 半導体を用いた障壁容量の特性をしらべた結果、一般の半導体の障壁容量とおなじ特性を有することを示した。

第8章は第7章で得られた非直線材料を用いたパラメトロンならびに記憶素子への応用についてのべたものである。まず強誘電体パラメトロンの特性と材料定数との関係導き出し、実験結果と良好な一致を得た。さらに消費電力を測定して実用性を検討した。つぎに記憶素子としての特性をしらべ実際にパラメトロンに接続したときの特性をしらべ実用性のあることを示した。また交流電界を加えたときの非直線素子の性質についても考察を加えた。

第3部においては強誘電性磁器を用いて電気音響変成器を設計する場合の基礎的な問題について論じた。

第9章において強誘電性磁器を電気音響変成器として使用する場合に問題となる項目について記した。

第10章では圧電磁器における電歪効果と誘電余効の関係について述べた。光学的なところを用いて電歪を直接測定し、誘電余効の影響をしらべ、分極処理に伴う90°分域回転に関する知識を得た。

第11章では有限寸法の振動子にあらわれる結合振動について論じ、2次元の結合振動理論を3次元に拡張して振動子設計の基礎を確立した。さらに結合振動理論の誤差を明らかにして材料定数の簡便な測定法を提案した。

第12章では電気音響変成器に用いられる各種強誘電性磁器の弾性定数の温度特性を測定して振動子設計の基礎資料を求め、さらに結合振動を利用することにより共振周波数の温度特性をある範囲内で制御できることを明らかにした。

第13章では強誘電性磁器を用いた特殊な振動子を試作し、その特性を測定して実用性を検討し、また水中超音波送受波器としてこの種振動子を用いるときの指向性について二三設計した。

第 1 部

強誘電性磁器の分極現象と誘電余効

第 1 章 緒 論

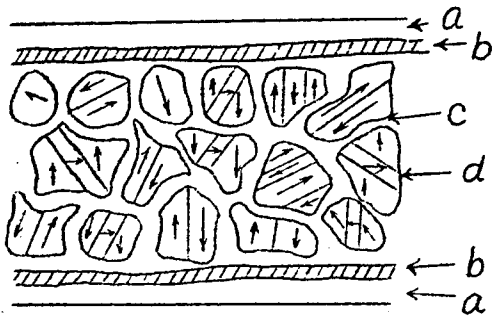
チタン酸バリウム (BaTiO_3) が発見されてから既に 20 年以上の歳月が経過しており、単結晶については物性論的興味からかなり詳細に研究され^{(1)~(4)} とくに昭和 30 年頃から電子計算機用記憶素子に使用する目的からその分極反転機構等について詳しく検討が加えられている。一方磁器材料はコンデンサ材料としてあるいは電歪ならびに圧電材料としてすぐれた性質を有しているので広範囲の分野にわたって実用されつつある。しかし磁器は単結晶と異なり、複雑な構造をしているので分極処理あるいは残留分極の経時変化等の問題をとりあげても定性的な説明はいろいろと加えられているが、まだ不明な点が多く、工業化が進むとともに材料としての安定性がますます要求されている。これらの要求に応じるために新しい材料の開発も必要ではあるが、一方では磁器材料のさらに詳細な電気的性質、弾性的性質およびその他の物理的性質の解明が必要とされている。

磁性材料には磁気余効という現象が早くから注目されており種々研究もされている。すなわち強磁性体に弱磁界を作用させた場合その瞬間から強磁性体はその磁界に相当する磁化に到達するまでに要する時間を必要とする。この磁化の時間的遅延現象を磁気余効⁽⁵⁾という。

強誘電性材料における誘電余効の現象を磁性材料のそれと同じように定義すると、強誘電体に電界を加えたときにその分極が最終の状態に落ち着くまでにあらわれる現象といえる。岡、中田氏等⁽⁶⁾は蓄電器を充放電するとき電圧変化よりも遅れて吸収電流や残留電流が流れる現象を誘電余効現象と呼んでいる。筆者は強誘電性磁器について直流電界を加えたときその分極が飽和値に達するまでの時間を測定した結果、磁性材料の磁気余効と比べてけるかに長い時間を要することを見出した。この現象は結晶内の分域の再配列と磁器内に存在する空間電荷の挙動等で説明できることを明らかにした。

具体的に説明すると BaTiO_3 磁器は焼成条件によっても多小異なるが、一般に $1 \sim 10 \mu$ ぐらいの微結晶粒の集合体であって結晶粒と結晶粒の間はガラス状物質で埋められている。このガラス状物質は焼成を容易にするために添加された酸化剤や原料中に含まれている不純物およびモル比からずれた物質から構成されており、その厚みは $0.01 \sim 1.0 \mu$ と推定される。微結晶粒は BaTiO_3 単結晶で、通常多くの分域に分れている。これらの模様が模式的に第 1.1 図に示されている。

さて周知のように BaTiO_3 結晶は 4 つの結晶転位点を有していて、 120°C 以下では自発分極をもち強誘電性である。第 1.2 図と第 1.3 図は BaTiO_3 単結晶についてしらべられた自発

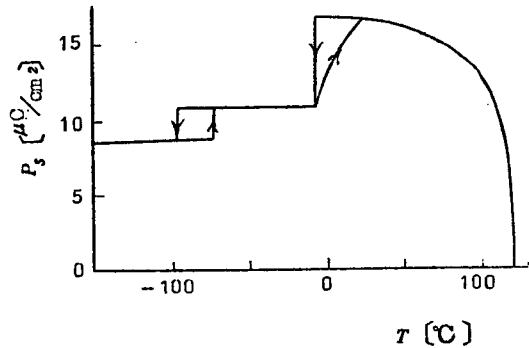


- a : 銀電極
 b : 境界層
 c : ガラス状物質
 d : BaTiO_3 単結晶

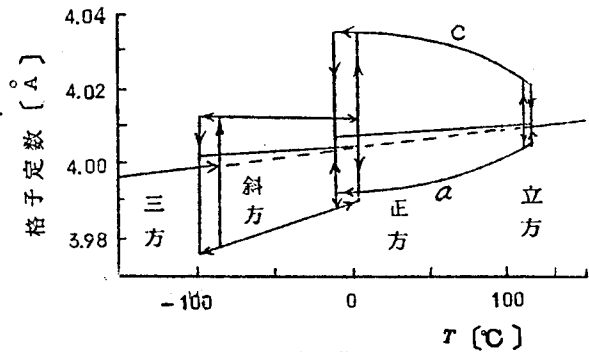
第 1.1 図

分極⁽⁷⁾と格子定数⁽⁸⁾の温度特性で -80°C , 0°C , および 120°C に結晶転位点を有している。このほか 1460°C にも結晶変態点を有することがわかっている⁽⁹⁾。また自発分極の値はその後歪のない良い結晶について測定された結果、室温で $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ という値が得られている。⁽¹⁰⁾

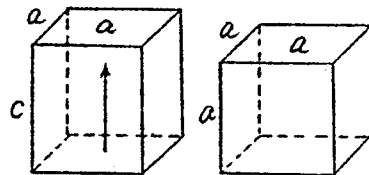
BaTiO_3 磁器を高温から冷却してくると、 120°C 付近のキュリー温度を通過するとき結晶系は立方晶系から正方晶系に転移し、第 1.4 図に示すように c 軸が a 軸より約 1% 長くなり、その c 軸方向に自発分極を生ずる。しかも単位胞の体積は僅かながら膨張する。したがって磁器内部の微結晶は弾性的にも電気的にもエネルギーが最小になるような分域配列をとる。このとき自発分極を生じたため磁器内部にかなりの内部電界が発生



第 1.2 図



第 1.3 図



(a) 正方晶系 (b) 立方晶系

第 1.4 図

し、この電界によりガラス状物質中に存在する空間電荷やイオンが移動して、微結晶粒界に集まり自発分極による電界を中和し、分域配列は次第に安定化する。(第1.5図(a)参照) 一方単位胞のc軸はa軸より長い為これに接するガラス状物質(常誘電物質)にはかなりの歪を与えるが、時間の経過とともにこの歪は機械的なクリープ現象等により緩和される。このほか空間電荷により充分中和されていない分域などでより小さい互いに反平行な分域に分れ、静電エネルギーが最小になるように再配列する。(第1.5図(b)参照)

直流電界を加えて分域を反転させる場合にはこれらの空間電荷の振舞を考慮に入れる必要があり、分域を90°回転させる場合にはさらに発生する機械的歪の緩和を考慮に入れる必要がある。このように空間電荷の挙動や歪のクリープ現象などのために時間の経過とともに諸性質が変化する現象を総括して誘電余効と呼ぶことにした。したがって、たとえば直流電界や交流電界を加えたときなどに生ずる経時変化も誘電余効現象といえる。

最近磁器内の空間電荷の振舞については二三の研究報告⁽¹¹⁾⁽¹²⁾があり、かなり定性的な解釈が下されているが定量的な取扱いはまだないようである。

第1部においてはBaTiO₃磁器の誘電余効の現象について測定した結果とその機構についての考察をのべる。

次に本研究に共通した事項についてのべる。

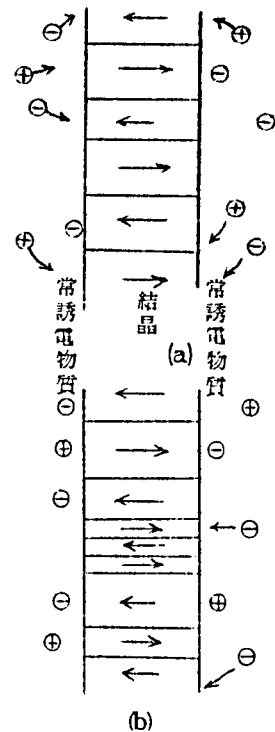
1. 試料の製造法

(1) 使用原料

炭酸バリウム(BaCO₃)は日本化学工業製、酸化チタン(TiO₂)はチタン工業製のものと純度は約99%である。その他の材料は使用量が多くないので化学用試薬特級または一級品を用いた。また鉱化剤として木節粘土を用いた。

(2) 調合、混合および成型

秤量前に原料に含まれている水分を除去するため、120℃以上の温度で充分乾燥し、1.0



第 1.5 図

mg の感度を有する上皿天秤で所要の量を秤量した。

混合には磁器製 ポットミルを使用した。ポットミルは径 10 cm, 高さ 10 cm, 内容積約 800 cc である。まづ「めのう」玉石を 400 gr 水を 400 cc, ポットミルに入れ空転して洗浄し, のち上記の秤量した原料を入れ 8 時間回転させる。仮焼したのち磁製乳鉢で粉碎し 250 メッシュの篩を通した。

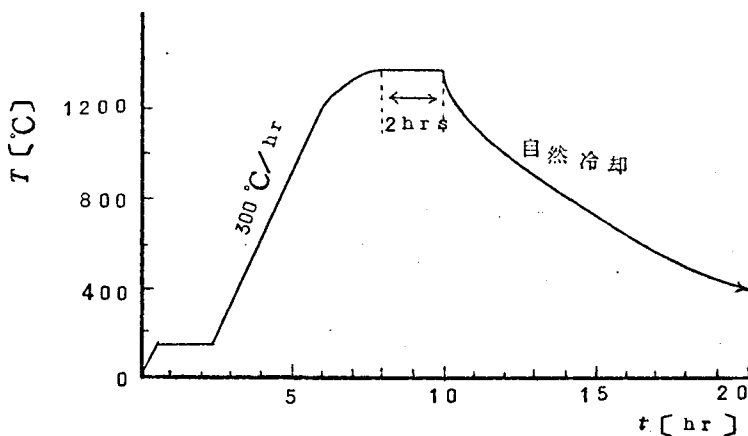
粉末の成型には松田製作所製のプレス装置 (最高圧力 37 ton) を用い 500 kg/cm² の圧力を標準とした。

(3) 焼 成

焼成には東海高熱工業製エレマ電気炉を用いた。炉内容積は 30 × 30 × 30 cm³ で, エレマ発熱体を井型に上中下三段 12 本使用している。炉内温度分布は炉内温度によりかなり異なるようであるが, ほぼ炉内中央部に試料をおいて焼成した。

炉の温度制御には北辰電機製のプログラム温度調節計を用いた。温度上昇曲線の一例を第 1.6 図に示す。150°C ~ 200°C で 2 時間保持するのは試料中の水分や有機物の除去のためである。温度上昇は 300°C/hr で, 1200°C 以上では多少ゆるやかになる。最高温度における保持時間は通常 2 時間を原則とし, 冷却は自然放冷である。

試料の焼成に用いた匣は外径 21 cm, 内径 18 cm 高さ 4.5 cm のアルミナ質のもので, アルミナ (Al₂O₃) の粉末を敷いてその上に試料をおいた。



第 1.6 図

(4) 試料の切断および研磨と電極焼付

焼成したままの試料の中には多少彎曲していたり、致もののアルミナと僅かに反応したりしているものがある。これらの試料は独乙のKugel Müller製の研磨機を用いて両面研磨した。また諸性質の測定に便利な形状の磁器を得るためには三池理化工業製のダイヤモンド切断機を用いて加工した。

銀電極の焼付けにはフリット入りの設化銀を樹脂とテレピン油でといたものを塗布し、700°C 30分加熱して焼付けた。

B. 諸性質の測定法

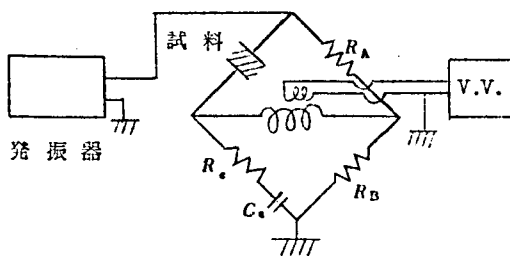
(1) 寸法および比重の測定法

試料寸法の測定は厚みはマイクロメータにより測定し、長さ、直径等はノギスにより行った。比重は化学天秤により測定した重量を体積で割って求めた。

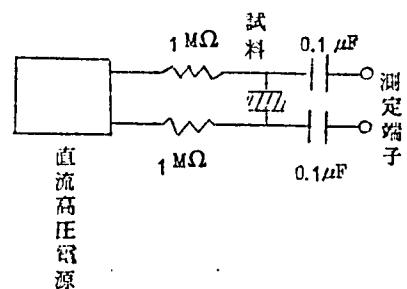
(2) 誘電特性の測定

試料の静電容量と誘電体損失は横河電機製万能ブリッジを用い、1 kcで測定した。試料にかかる交番電圧は1 V以下とし、とくに非直線材料については0.1 Vで測定を行った。測定回路は第1.7図に示す通りである。

直流電圧特性を測定する場合には第1.8図に示す回路を用いた。



第 1.7 図



第 1.8 図

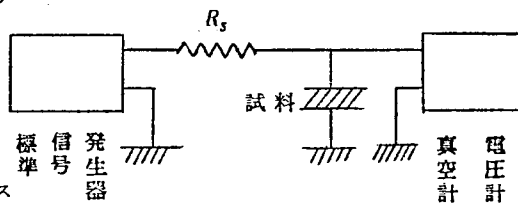
(3) 圧電特性の測定

圧電的性質の測定には主として円板試料の径方向振動の周波数を測定し、電気機械結合係数 k_r を求めた。測定回路は第1.9図に示す定電流回路を使用した。標準信号発生器の周波数を

かえて真空管電圧計の振れが最小になったときを共振周波数 f_r ，最大になるときの周波数を反共振周波数 f_a とした。 k_r は次式から求められる。

$$k_r^2 = 2.51 \times \frac{f_a - f_r}{f_r} \quad (1.1)$$

第 1.9 図の回路で R_s は試料のインピーダンスより充分高くとしている。



第 1.9 図

(4) 温度特性の測定

高温（室温～180℃）の測定は柳本製作所製の熱風循環式恒温槽を用いた。内容積は30×30×30 cm³でバイメタルにより温度調節を行った。

低温（室温～-60℃）の測定は内径20 cm，深さ25 cmのデュワ瓶を用い，ドライアイスとアルコールにより冷却した。この場合一定温度に保持することは困難であったが，徐々に冷却または昇温させて温度特性を測定した。

第2章 強誘電性と誘電余効

2.1 ま え が き

BaTiO₃ 磁器の誘電率の温度特性はキュリー温度付近で顕著な温度履歴を示し、キュリー温度以上の常誘電性の領域では温度上昇時も下降時もほとんど同じ値を示す。しかし強誘電性の領域では一度キュリー温度以上に加熱して冷却すると加熱前に比べて高い誘電率を示し、一定温度で放置すると次第に加熱前の値に戻る。この現象について磁器試料の容量を温度と時間の関数として測定した。この誘電余効現象は空間電荷の挙動と機械的な歪のクリープにもとづく緩和現象であるとする、測定結果をよくあらわし得ることがわかった。さらにBaTiO₃ と類似の結晶構造を有するSrTiO₃ やCaTiO₃ およびTiO₂ については誘電余効の現象がないことを確かめ、誘電余効は強誘電性と密接な関係にあることを明らかにし、誘電余効の機構について考察した。

2.2 容量と誘電体損失の経時変化^(A1)

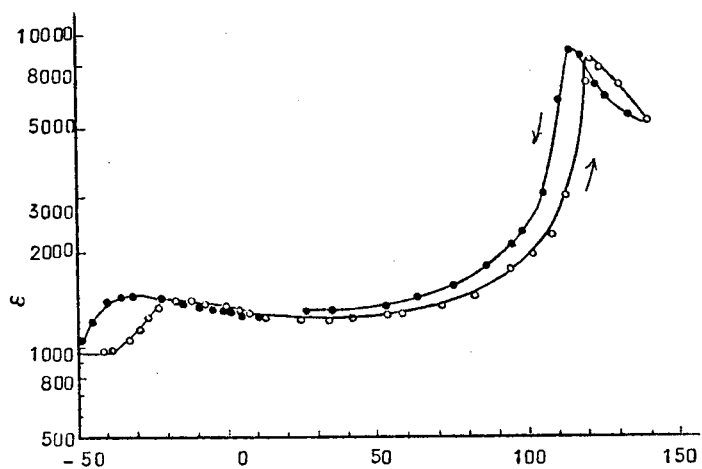
2.2.1 実験方法と測定法

純粋のBaTiO₃ 磁器は0°C~10°C付近に第2変態点を有し、室温において誘電的性質の温度依存性が大きい、CaTiO₃ を4%ほど固溶させたものは第2変態点が-30°C付近にまで低下するので室温における誘電的性質は温度によってあまり変化しない。この理由でBaTiO₃ 96%-CaTiO₃ 4%の固溶体磁器について実験を行った。第2.1図は用いた試料の誘電率とtanδの温度特性である。

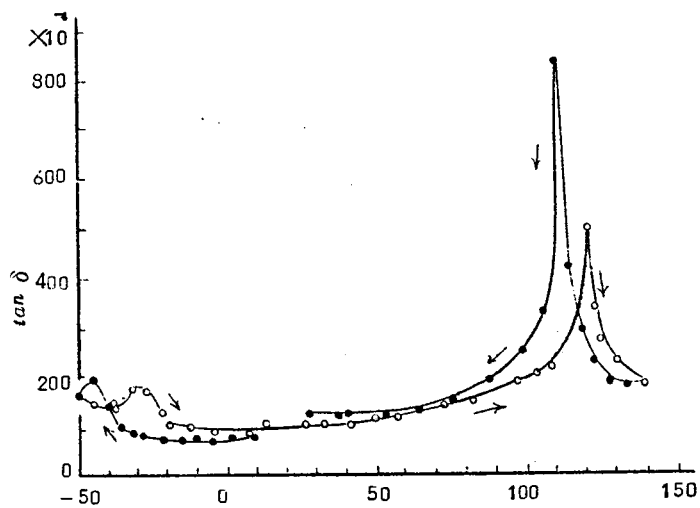
実験の方法は試料をキュリー温度(120°C)以上の140°Cで30分(あるいはそれ以上)加熱し、室温の四塩化炭素中または所定の温度に保持してある絶縁油中に没して(このときを時間の原点とする)のちの容量と誘電体損失の変化を測定した。試料寸法は直径18.0mm前後厚さは0.5~1.5mmである。四塩化炭素中に2~3分放置したか計算によれば1分も放置すれば試料は充分室温にまで冷却されたとみなせる。^{*}

実測した結果の一例が第2.2図に示されている。図からもわかるように容量やtanδは時間に対して対数的に減衰するので、とくに始めの短時間は自動記録が望ましい。そこで音声周波交流ブリッジの不均衡電圧を記録して連続測定を行った。測定しようとする試料の容

* 付録A参照

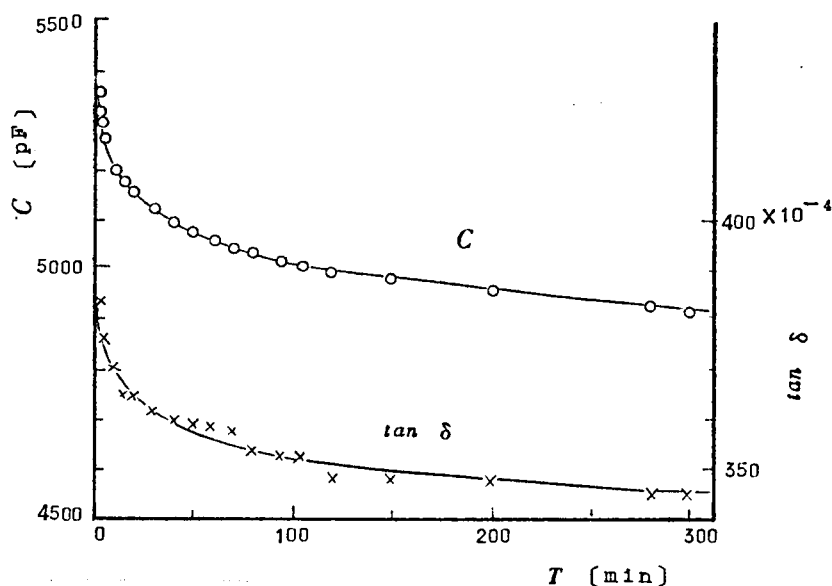


(a) T [°C]



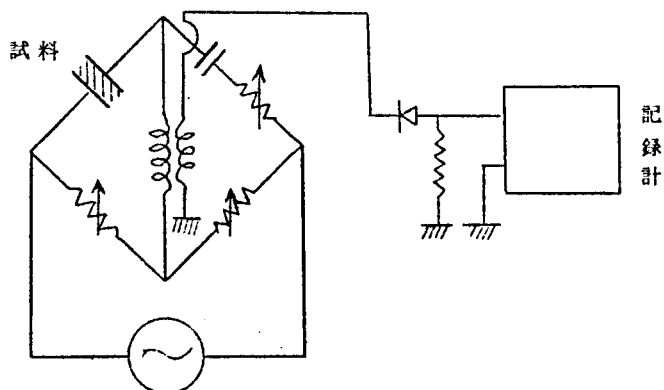
(b) T [°C]

量値の近傍で平衡するように交流ブリッジの各素子を定めておくことと検出回路に不平衡電圧があらわれるのでこれを整流して記録計に接続した。記録計は大倉電気製で、感度は2 mV で30 cm 振れ、記録紙の送り速度は2mm/minである。このときオ2.2図からもわかるよう



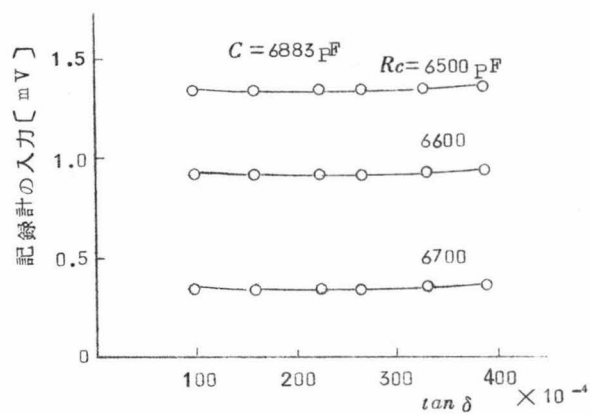
第 2. 2 図

に $\tan \delta$ も経時変化をするので、当然不平衡電圧にも影響を及ぼす。しかし容量によるインピーダンスに比べて等価直列抵抗のインピーダンスは極めて小さいので、交流ブリッジをある程度不平衡にした場合、等価直列抵抗の変化による不平衡電圧の変化はほとんど無視できる。第2.3図に示される回路で、実際の測定状態で等価直列抵抗に対応する素子を変化



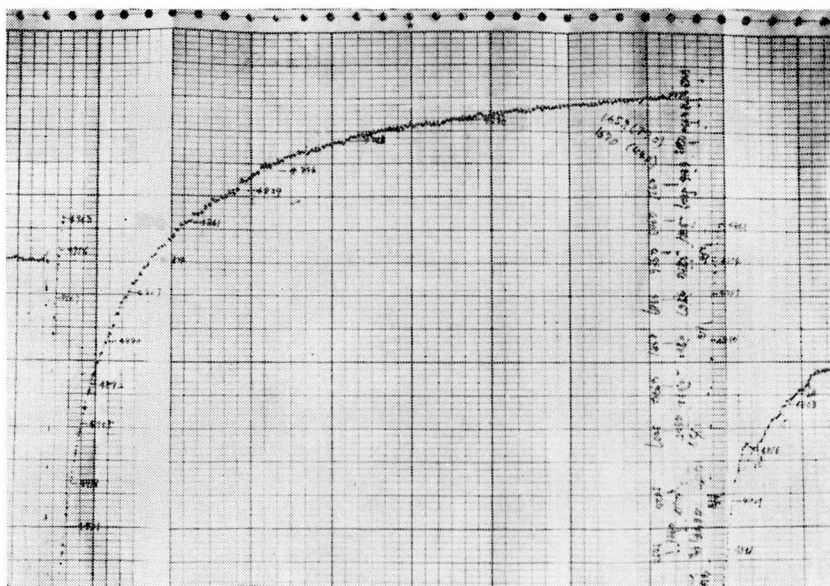
第 2. 3 図

したときの不平衡電圧の変化が第2.4図に示されている。



第 2.4 図

第 2.5 図は実際に記録された図の一例を写真で示したもので、容量値は標準コンデンサを用いて校正している。



第 2.5 図

2.2.2 BaTiO₃ 磁器の容量の経時変化

第2.3図に示す回路で測定した結果の一例を第2.6図に示す。測定温度は20℃, 40℃, 70℃, および80℃で測定周波数は1 kcである。

容量の経時変化は第2.6図を見ればあきらかなように, 非常に早く変化する部分と, ゆるやかに変化する部分とから成っていることがわかる。したがって容量 C を次のような式であらわすことができる。

$$C = C_0 + C_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + C_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2.1)$$

τ_1 と τ_2 は緩和時間 [min] である。

第2.6図の結果を上式にあてはめると* 各温度に対して次の数式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} 20^\circ\text{C} \quad C &= 3356 + 199 e^{-\frac{t}{10}} + 246 e^{-\frac{t}{138}} \\ 40^\circ\text{C} \quad C &= 3474 + 148 e^{-\frac{t}{7.3}} + 200 e^{-\frac{t}{61}} \\ 70^\circ\text{C} \quad C &= 3977 + 230 e^{-\frac{t}{4.7}} + 224 e^{-\frac{t}{48}} \\ 80^\circ\text{C} \quad C &= 4345 + 350 e^{-\frac{t}{3.7}} + 238 e^{-\frac{t}{34}} \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

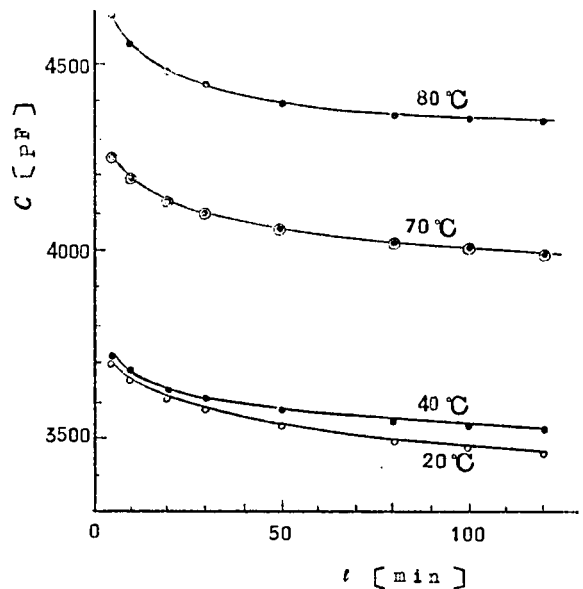
第2.7図は実測値と計算値の一致の程度を示したものである。

$\frac{1}{\tau}$ は現象の反応速度に対応するものであるから反応の活性化エネルギーを E_0 とすると

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (2.3)$$

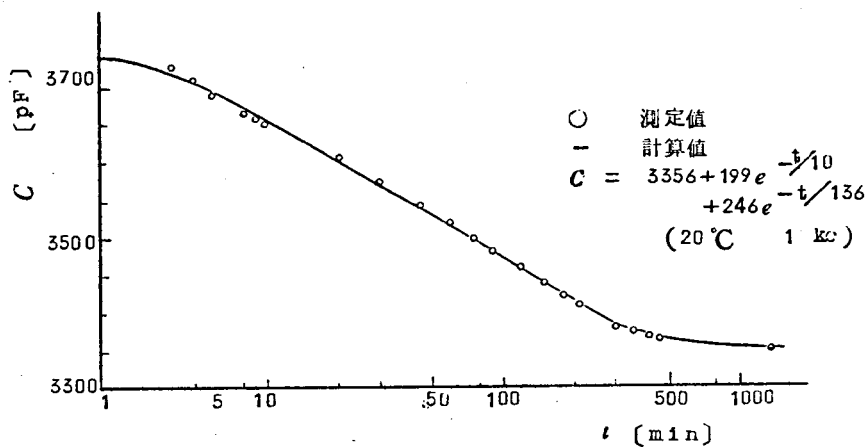
であらわされる。 A は定数で, k はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J deg}^{-1}$) である。上式をかきかえると

$$\lg \tau = -\lg A + \frac{E_0}{kT} \quad (2.4)$$



第 2.6 図

* 各係数の求め方は付録F参照

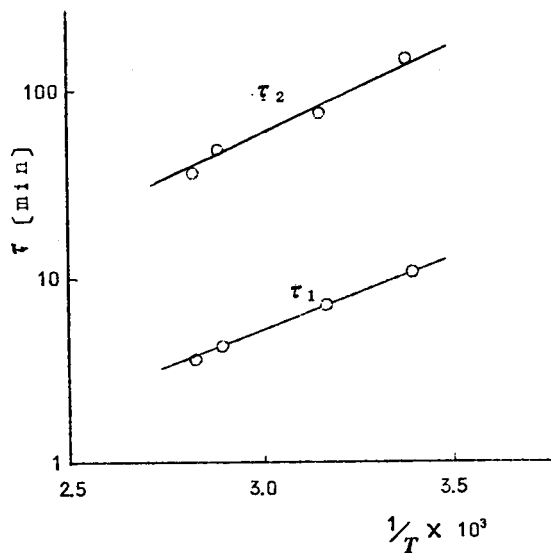


第 2.7 図

となるから $\log \tau$ と $\frac{1}{T}$ の関係から E_0 が求められる。第 2.8 図はこの関係を示したもので

$$\left. \begin{aligned} E_{01} &\simeq 0.14 \text{ eV} \\ E_{02} &\simeq 0.16 \text{ eV} \end{aligned} \right\} (2.5)$$

なる値が得られる。



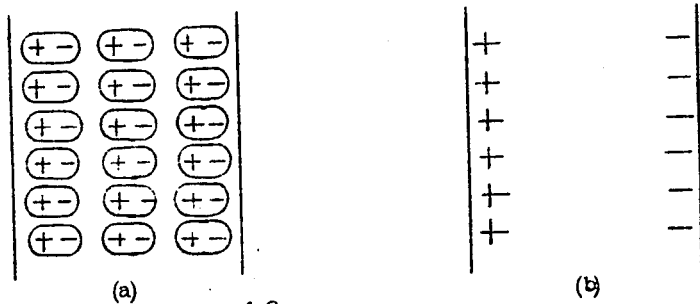
2.3 誘電余効の機構 (A2)

2.3.1 自発分極にもとづく内部電界の大きさ

第 2.8 図

BaTiO_3 単結晶についての実験により自発分極の大きさは室温において $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であることが知られている。いま第 2.9 図(a)のように一つの分域内では単位胞の自発分極が

第 2.9 図



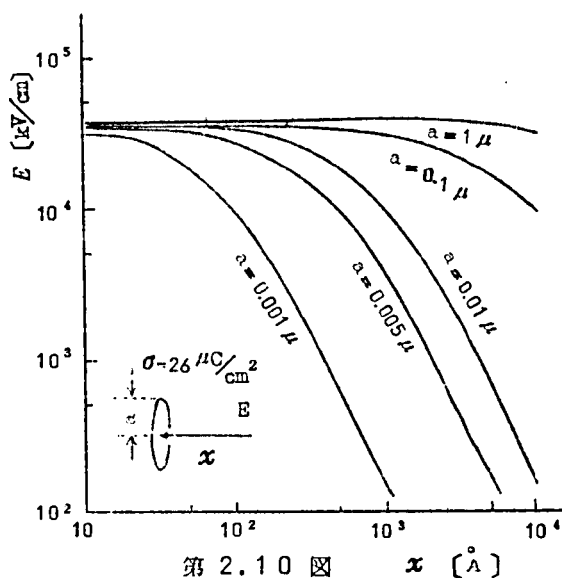
一方向に並んでいるので同図(b)のように結晶表面に $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電荷が存在すると考えてよい。BaTiO₃ 磁器は微結晶の集合体であるから微結晶粒子の表面には $\pm 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電荷が存在する。電磁気学によれば表面電荷密度 $\sigma \text{ C}/\text{m}^2$ の電荷が半径 a の円板状に分布しているとき、その円板からの距離 x_m における静電ポテンシャル V および電界 E は次式であたえられる。(B)

$$V = \frac{\sigma}{2 \epsilon_r \epsilon_0} (\sqrt{a^2 + x^2} - \sqrt{x^2}) \quad (2.6)$$

$$E = -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\sigma x}{2 \epsilon_r \epsilon_0} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\sqrt{a^2 + x^2}} \right) \quad (2.7)$$

ただし ϵ_0 は真空中の誘電率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$) で ϵ_r は媒質の比誘電率である。

いま a を結晶粒子の大きさ、あるいは結晶粒子内でわかれている分域の大きさと考え、 $a = 10 \mu, 1 \mu, 0.1 \mu, 0.05 \mu$ および 0.01μ 、 $\epsilon_r = 4$ と仮定して E と x との関係を計算した結果が第 2.10 図に示されている。結晶粒子と結晶粒子との間隔は $0.01 \sim 1.0 \mu^{*1}$ と考えられるから常誘電物質内にはほぼ 10^4 kV/cm の電界がかかることになる。しかし実際には第 2.9 図(a)に示したような双極子の作る電界を考える^{*2} 必要があり、また反平行分域等が存在するためにこの電界はもっと低くなる。磁器の絶縁破壊電界より考えて $10 \sim 100 \text{ kV/cm}$ 程度と推定される。^{*3}

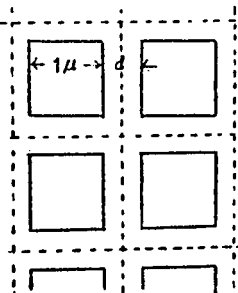


第 2.10 図 $x [\text{\AA}]$

- * 1 右図に示すように微結晶が $1 \mu \sim 10 \mu$ の立方体としその周囲を厚さ d の常誘電物質がとりまいているとする。強誘電物質と常誘電物質の体積比を $100:3$ (3%の不純物) と仮定すると $d = 0.01 \sim 1.0 \mu$ となる。

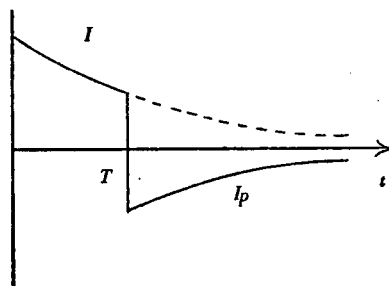
- * 2 付録 0 参照

- * 3 第 3 章 参照



2.3.2 常誘電物質内の空間電荷

ガラスに一定の直流電界を加えると第2.11図に示すように流れる電流 I は時間とともに減少し遂に一定値に達する。もしある時間後に電圧を取り去って電極を短絡すると前と逆向きの電流 I_p が流れ結晶内部に逆起電力の発生していることが知られている。⁽⁶⁾ この逆起電力は電極近傍あるいはガラス結晶内部の結晶不整箇所に蓄積された空間電荷によるものと考えられている。



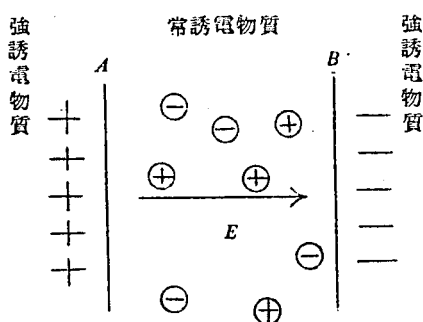
第 2.11 図

BaTiO_3 磁器において結晶粒子間を埋めている常誘電物質は一般のガラスとは異なるが、それに近い性質を有しているものと考えられる。前に述べたように自発分極によりこの常誘電物質にはかなりの高電界が加わるので物質中に存在する遊離したイオンや伝導電子は移動して結晶粒表面近くに集まり自発分極による電界を打消すように働く。またこの空間電荷の移動により BaTiO_3 微結晶の分域配列も安定化されることが考えられる。

第2.12図に示すように結晶粒表面 A

および B にはそれぞれ $+N$ および $-N$ [C/m^2] の表面電荷が分布していて常誘電物質に一樣な電界 E [V/m] を作ったとする。また結晶粒表面 A に移動してくる電荷の量を dt 時間に dQ とする。電荷の移動速度を u_d [m/s] とすると

$$u_d = \mu E \quad (2.8)$$



第 2.12 図

である。ただし μ は移動度 [$\text{m}^2/\text{V sec}$] である。常誘電物質内に有効電荷密度 n [C/m^3] が存在すると仮定すると dQ は

$$dQ = n e u_d d t \quad (2.9)$$

となる。 e は電子の電荷 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$) である。また電極近傍にまで到達した電荷を Q とすると

$$E = \frac{N - Q}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.10)$$

であるから

$$dQ = n e \mu \frac{N - Q}{\epsilon_r \epsilon_0} d t \quad (2.11)$$

となる。この式を積分して、初期条件

$$t = 0 \quad \text{で} \quad Q = 0 \quad (2.12)$$

を入れると

$$Q = N (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.13)$$

となる。ただし時定数 τ は

$$\tau = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{n e \mu} \quad (2.14)$$

となる。導電率を σ [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$] とすると

$$\sigma = n e \mu \quad (2.15)$$

となる。常誘電物質の σ を 10^{-11} [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$] とすると、 $\epsilon_r = 4$ として

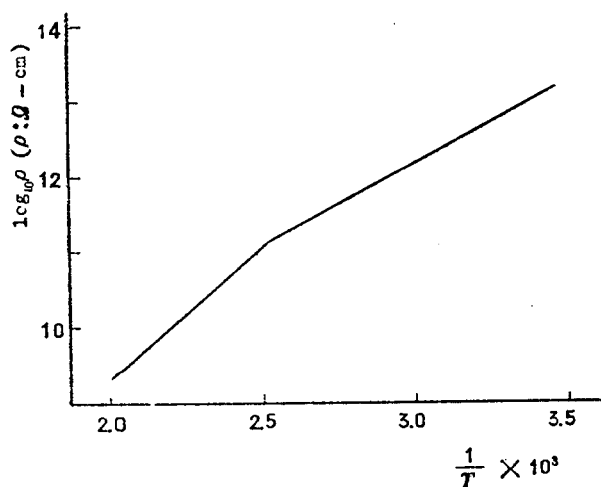
$$\tau \simeq 3.5 \quad [\text{sec}]$$

となる。

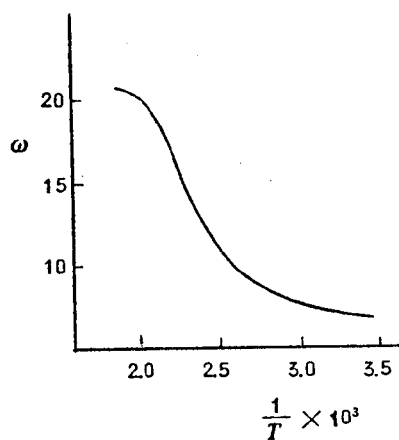
この計算では常誘電物質には一様の電界が働くとしたが、実際にはかなり複雑な電界分布であらう。たとえば各結晶粒子の自発分極の方向が異なり、各結晶粒子は分域にわかれているので分域の境界や微結晶表面から離れたところでは電界が弱められる。また常誘電物質内には結晶不整箇所が多くトラップも多数存在することが予想され、実際の時定数は上式よりはるかに大となる可能性がある。約2桁程大きくなると仮定すると(2.1)式の τ_1 は常誘電物質中の空間電荷の移動にもとづく緩和時間とみなすことができる。

第2.13図は BaTiO_3 磁器の絶縁抵抗の温度特性である。この図から温度が 20°C から 80°C まで変化すると約1桁抵抗が減少することがわかる。一般のガラスについてもほぼ同じ程度減少することが知られている。また第2.14図は曹達ガラス (SiO_2 72%, Na_2O 18%,

Ca 10 %) の誘電率 (1 kc) の温度特性で、20℃から80℃まで変化すると約2倍程度になる。これらの数値を用いると $\tau = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\sigma}$ は20℃から80℃まで温度が変化すると約1/5に減少する。一方 (2.2) 式から τ_1 の実測値は約1/3に減少していることがわかる。



第 2.13 図



第 2.14 図

2.5.3 常誘電物質内の歪の緩和

通常のガラスに歪力を加えると次の3つの型の変形が起る。

- (1) 瞬間的弾性歪……歪力印加と同時に起る弾性伸びで、これは荷重をとり除くと完全に元に復帰する。
- (2) 徐々に起る遅れた弾性的変形……室温ではごく僅かしか起らないが、高温ではかなり大きくなり、軟化温度近くでは著しくなる。
- (3) 粘性流動……室温ではほとんど起らない。軟化温度で著しく増大する。

Taylor⁽⁴⁾ によると歪力を印加してから経過時間 t と伸び x との関係を次のようにあらわしている。

$$x = l + l_0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + \eta t \quad (2.17)$$

第1項 l は瞬間的伸び、第2項は $1/\tau$ なる速度恒数をもった遅れ弾性伸び、第3項は粘度 η をもつ粘性流動による部分である。

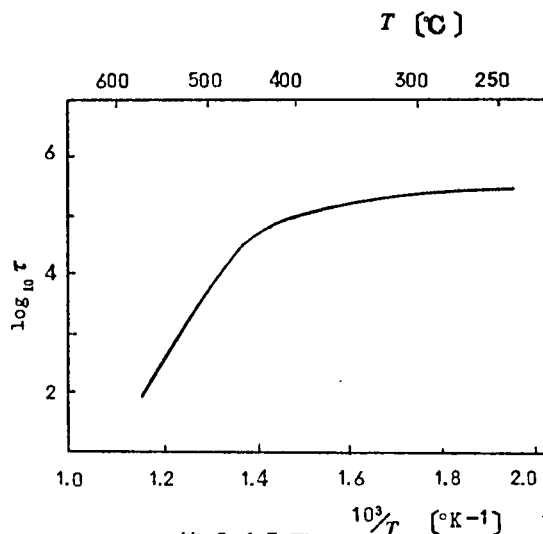
一般のガラスについて遅れ弾性伸びの実験は高温ではかなり豊富な実験結果が報告されて

いる。第 2.15 図はバイレックスガラス

(SiO_2 80.5, B_2O_3 11.8, Fe_2O_3 9.25, Na_2O 4.4, Al_2O_3 2.0) の一例である。⁽¹⁵⁾ この図から室温における弾性余効の緩和時間はかなり大きく、 10^5 秒 (10^3 分) の程度である。

BaTiO_3 磁器をキュリー温度以上に加熱して冷却してくると、結晶転移が起り立方晶系から正方晶系となり c 軸の長さは a 軸の長さより 1% ほど長くなり、体積もやや増加する。したがって常誘電物質にはかなりの歪力が加

わり、遅れ弾性伸びにより次才に緩和されて分域配列は弾性的にも安定化すると考えられ、(2.1) 式の τ_2 であらわされる現象がこれに対応すると考えられる。第 2.15 図から $\frac{1}{T}$ の活性化エネルギーを求めると約 0.13 eV なる値が得られる。一方 $\frac{1}{\tau_2}$ の活性化エネルギーは (2.5) 式から 0.16 eV である。



第 2.15 図

2.3.4 1000°C 以上から急冷処理を施した試料の容量変化

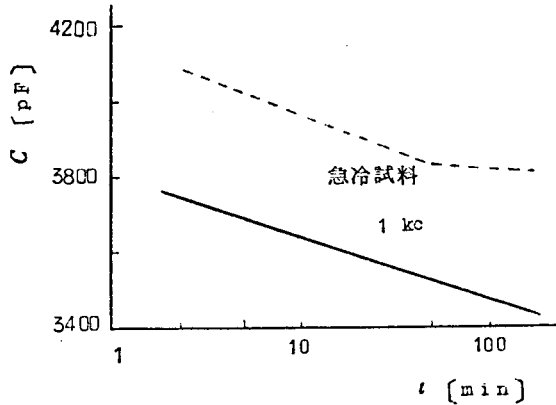
1200°C の電気炉中から室温の空気中にとりだして急冷処理を施し、その後銀電極焼付けのために 700°C まで加熱した試料を用いた。後述* するように誘電履歴曲線等の観測によりかなり内部歪の存在が予想される。急冷処理後数ヶ月放置した試料について、キュリー温度以上に加熱したあとの経時変化を測定した結果の一例が第 2.16 図に示されている。この結果を数式で表わすと

$$C = 3812 + 118 e^{-\frac{t}{4.6}} + 157 e^{-\frac{t}{31.3}} \quad (2.18)$$

となる。これらの結果から次のことがいえる。

- (1) 急冷処理を施すと誘電余効の緩和時間が小さくなる。
- (2) 容量の変化分も急冷処理試料の方が小さい。

* 第 6 章参照



第 2.16 図

これらの原因は、急冷処理のために常誘電物質内の結晶不整箇所が増加して、それらが深いトラップとして働くために空間電荷の移動が妨げられ、また残留歪のために機械的歪のクリープ現象も抑制されて緩和時間 τ_1 と τ_2 はともに小さくなるためと考えている。

2.4 強誘電性と誘電余効の関係 (A1)

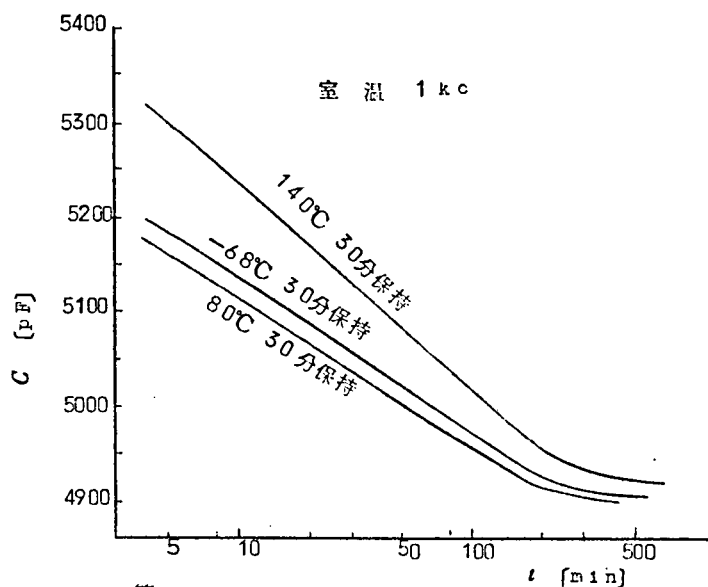
2.4.1 低温の転移点と誘電余効

いままでは磁器試料がキュリー温度 (120°C) を通過してからの誘電余効をしらべてきた。低温に存在する結晶系の転移点 (用いている試料では $-20^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$) を通過した試料にも当然同じような誘電余効の現象が予想される。この場合結晶系が転移して磁器内部に歪を発生することは同じ程度と考えられるが、いままでの場合と比べて自発分極の発生はなく、ただその向きを変えるだけである。

実験は試料を -68°C に約 30 分間保持して室温にとり出し容量の経時変化を測定した。その結果が第 2.17 図に示されている。また同図には試料を 80°C と 140°C に 30 分保持してのち室温にまで冷却してから容量の経時変化も比較のためしるしてある。これらはそれぞれ次式であらわすことができる。

(1) -68°C から室温に

$$C = 4906 \left(1 + 0.035 e^{-\frac{t}{7.0}} + 0.040 e^{-\frac{t}{96.6}} \right) \quad (2.19)$$



第 2. 17 図

(2) 80°Cから室温に

$$C = 4898 \left(1 + 0.035 e^{-\frac{t}{7.0}} + 0.038 e^{-\frac{t}{92}} \right) \quad (2.20)$$

(3) 140°Cから室温に

$$C = 4913 \left(1 + 0.046 e^{-\frac{t}{7.5}} + 0.059 e^{-\frac{t}{90}} \right) \quad (2.21)$$

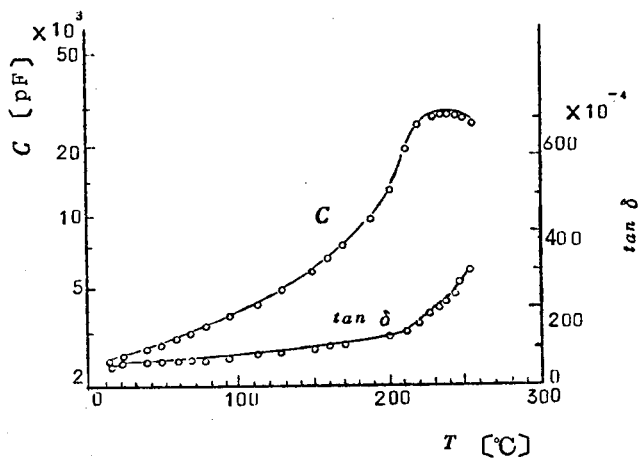
この結果からみると、低温の変態点を通過したための誘電余効は小さいように見受けられる。装置の都合で低温の保持時間を30分以上に保つことができなかったので、充分その温度における平衡状態に達していないと考えられる*ので誘電余効が小さいとは所定できない。

一方80°Cに保持して室温に冷却したとき、磁器内部に起こることは自発分極の大きさの変化と格子定数の変化である。これはキュリー点を通過したときに比べるとかなり小さい変化と考えられるが、測定された誘電余効はかなり大きい。第2.3節では誘電余効を時定数 τ_1 と τ_2 であらわされる緩和現象として論じたが、実際は複雑で、たとえば τ_1 や τ_2 もある範囲に分布していると考えるのが自然であって、特に τ_1 の早い成分については測定が不可能で、このため120°Cのキュリー点を通過したときと80°Cから冷却したときの誘電余効に予想されるほど大きな差がみられないと考えられる。

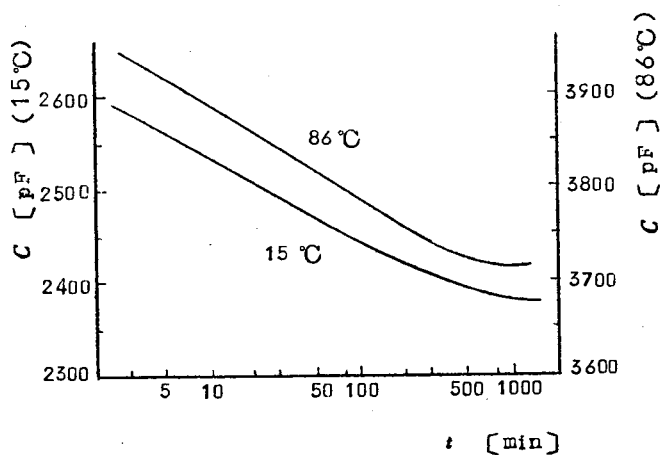
* (2.18式) から $T = -60^\circ\text{C}$ で計算すると $\tau_1 \approx 90$ 分, $\tau_2 \approx 2000$ 分となる。

2.4.2 PbTiO_3 — PbZrO_3 系磁器の誘電余効

最近注目されている圧電材料に PbTiO_3 と PbZrO_3 の固溶体がある。キュリー温度が BaTiO_3 に比べて高いが、その温度で結晶系が転移し、自発分極が消失するので、 BaTiO_3 におけると同じ誘電余効の現象が期待される。用いた材料は PbTiO_3 45%, PbZrO_3 55%のmorphotropic boundaryにある成分比のもので、その誘電率と $\tan \delta$ の温度特性を第2.18図に示す。この図からほぼキュリー温度は245°Cであることがわかる。そこで試料を260°Cに1時間保持してから室温と86°Cにおける容量の経時変化を測



第 2.18 図



第 2.19 図

定した。それらの結果が第2.19図に示されている。これらを数式であらわすと，

$$(1) \quad 15^{\circ}\text{C} \quad C=2368 \left(1+0.042e^{-\frac{t}{13.5}}+0.047e^{-\frac{t}{247}}\right) \quad (2.22)$$

$$(2) \quad 86^{\circ}\text{C} \quad C=3713 \left(1+0.032e^{-\frac{t}{7.8}}+0.035e^{-\frac{t}{162}}\right) \quad (2.23)$$

となる。容量の変化分は室温ではBaTiO₃ 磁器とはほぼ同じ程度である。

2.4.3 BaTiO₃-SrTiO₃系およびBaTiO₃-BaSnO₃系磁器の誘電余効

実験に供した試料の番号と成分比ならびに実測された結晶変遷点^{*1}と室温における軸比^{*2}が第2.1表に示されている。これらの試料を140℃に保持してのち室温で測定した容量変

第 2 . 1 表

試料番号	BaTiO ₃	SrTiO ₃	BaSnO ₃	変遷温度	c/a
	%	%	%	℃	
SrS-150	85	15	0	-12,79	1.0075
SrS-250	75	25	0	-40,42	1.006
SrS-010	90	0	10	47.5	1.006
SrS-55	90	5	5	24,72	1.007

化はそれぞれ次式で表わすことができる。

$$(1) \quad \text{SrS-150} \quad C=1884 \left(1+0.031e^{-\frac{t}{7.0}}+0.037e^{-\frac{t}{85.8}}\right) \quad (2.24)$$

$$(2) \quad \text{SrS-250} \quad C=3277 \left(1+0.019e^{-\frac{t}{3.4}}+0.034e^{-\frac{t}{36.6}}\right) \quad (2.25)$$

$$(3) \quad \text{SrS-010} \quad C=8050 \left(1+0.077e^{-\frac{t}{3.8}}+0.025e^{-\frac{t}{22.4}}\right) \quad (2.26)$$

$$(4) \quad \text{SrS-55} \quad C=4296 \left(1+0.024e^{-\frac{t}{5.5}}+0.030e^{-\frac{t}{73.8}}\right) \quad (2.27)$$

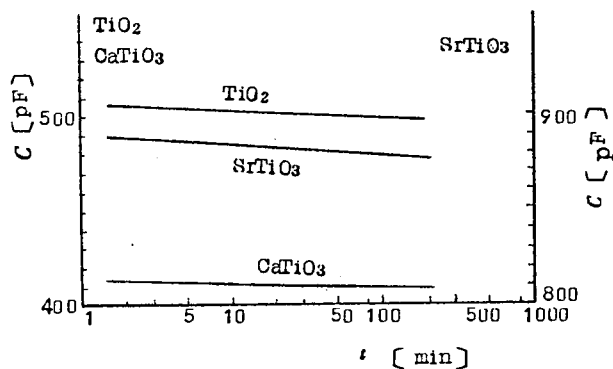
BaTiO₃ のBaの代りにSrあるいはTiの代りにSnを入れるとキューリ温度は低温に移行し，その他の結晶転移点も移動する。上述の4式からわかるようにキューリ温度が室温に近付くにつれて容量変化分も時定数も小さくなる。BaTiO₃ 磁器 (CaTiO₃ が4%固溶されている) と比べて，各種固溶体の自発分極の大きさが小さく，また結晶構造も立方晶系からのずれが小さくなるため誘電余効現象も小さくなると考えられる。

*1. 第7章参照

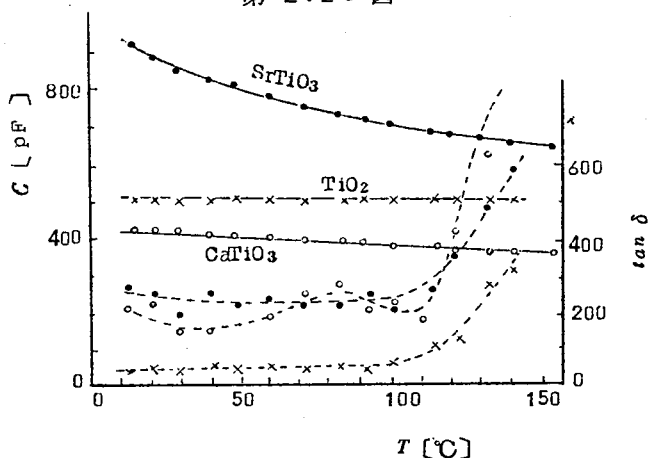
*2. (200) と (002) とからきめた値

2.4.4 常誘電物質の容量変化

いままでに述べてきたように誘電余効の現象は自発分極の存在と結晶系の転移に基づくもの、いいかえると強誘電性と密接な関係がある。そこで BaTiO_3 とほぼ同じ構造であるチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) およびチタン酸カルシウム (CaTiO_3) についても同様の実験を行った。又同じ磁器材料である酸化チタン磁器についても実験を行った。これらの磁器を 140°C で 30 分保持してのち室温に冷却し、室温での容量変化を測定したが大きい変化は認められなかった。測定結果が第 2.20 図に示されている。なお第 2.21 図はこれらの試料の容量と $\tan \delta$ の温度特性である。



第 2.20 図



第 2.21 図

2.5 電界印加と誘電余効 (A3)(A4)

前節までは主として温度変化に伴う誘電余効の現象を容量を測定して観察し、誘電余効の機構が空間電荷の振舞いと機械的な歪の緩和現象として説明できることを述べた。したがって外部から空間電荷の分布や機械的な歪の分布に乱れを起すような外力を加えると誘電余効が生ずる。ここでは外部から電界を印加したときにあらわれる誘電余効の現象についてのべる。

2.5.1 交流電界印加と誘電余効

長時間 (1週間以上) 室温で放置した試料に 10 kV/cm (実効値) の交流電界を数秒間加え、残留分極が残らないように電界を0に戻して切ったあとの容量変化を測定した。その結果が第2.2.2図に示されている。図中点線は交流電界を印加する前の容量値で変化量は僅かであるが、第2.2節でのべた変化と同じ傾向を示している。

2.5.2 直流電界印加と容量変化

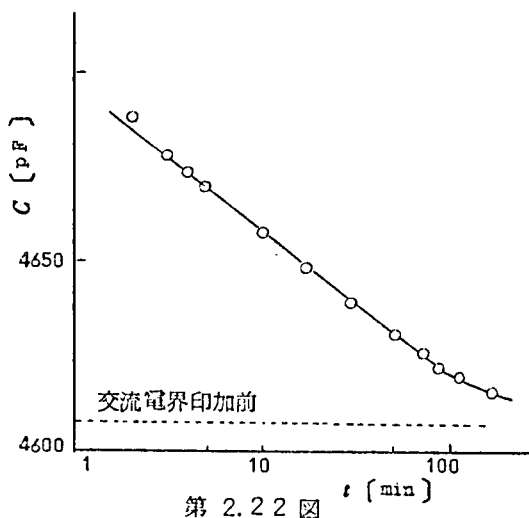
直流電界を印加したときおよび電界を取り去ったときの容量変化の一例が第2.2.3図に示されている。直流電界を印加すると分域の反転や回転を生じ、圧電性が増すため容量は増加する。電気機械結合係数を k とし、電圧印加前の容量値を C_0 とすると

$$C = \frac{C_0}{1-k^2} \quad (2.28)$$

であらわされる。一方単結晶について

測定された結果によると、 c 軸方向の誘電率 ϵ_c (~ 300) と a 軸方向の誘電率 ϵ_a ($> 10,000$) に大きな異方性があるので、直流電界を印加すると微結晶粒子の c 軸方向が電界方向に向くために容量値が減少する。さらに上にのべたように誘電余効の現象によっても容量値は減少する。これら種々の原因にもとづく容量変化の解析は困難であるので測定結果を掲げ定性的な説明にとどめる。

直流電界を除去すると k の減少に伴い容量は減少し、直流電界により強制的に 90° 回転していた分域は一部はそのまま残るが、他はもとに戻るために容量値は増加する。第2.2.4



第 2.2.2 図

図に示すように k の経時変化は僅かであるので、第 2.2.3 図に示される容量の経時変化は誘電余効にもとづく現象が大きく寄与しているといえる。

2.5.3 弾性定数と誘電余効

これまで主として容量の測定により誘電余効の現象を観察してきたが、強誘電性磁器の弾性定数にも同様の余効現象が期待される。試料 (18 mmφ × 1.0 mm) に分極済みの PZT 磁器 (7 mmφ × 0.5 mm $T_c = 290^\circ\text{C}$)

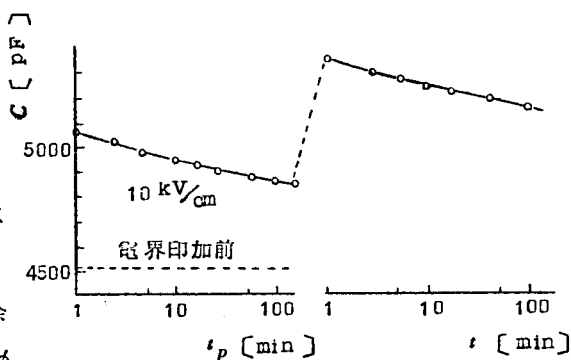
を貼りつけて、径方向振動の共振周波数を測定した。径方向振動の共振周波数は試料のヤング率を E 、密度を ρ 、ポアソン比を σ 、半径を r として次式であらわされる。

$$f_r = \frac{R_n}{2\pi r} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{1-\sigma^2}} \quad (2.29)$$

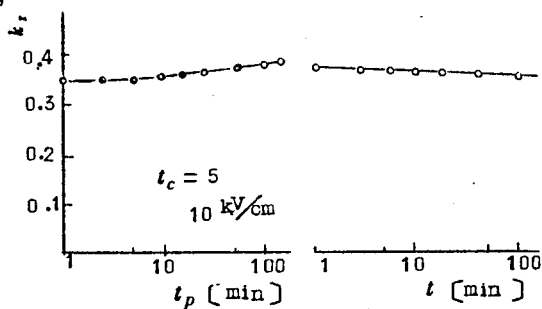
ここに R_n は σ の関数で $\sigma = 0.27$ のとき $R_1 = 2.03$ である。第 2.2.5 図は試料を 140°C で 30 分保持したのち室温の四塩化炭素中に浸して冷却し、空气中にとり出して共振周波数の経時変化を測定した結果である。図中点線は試料を長時間室温に放置したときの共振周波数である。

誘電余効の現象は容量の測定からも分るように、平衡状態が乱されると誘電的に柔らかい状態になり、空間電荷分布あるいは分域配列が安定化し、機械的

歪が緩和されるにしたがい誘電的に硬い状態に移行する。弾性的にも第 2.2.5 図から分るように外部から擾乱を受けると柔らかい状態から次第に硬い状態に移行する。

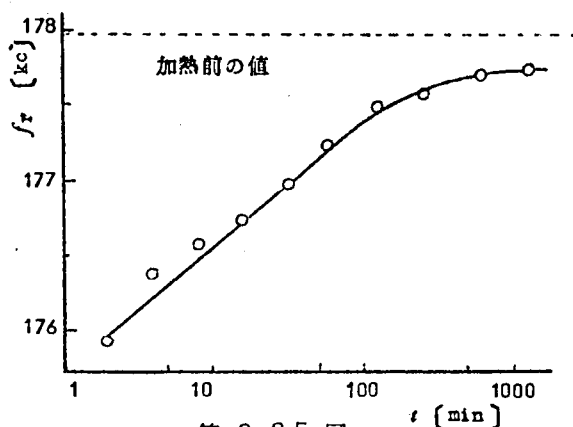


第 2.2.3 図



第 2.2.4 図

交流電界を加えたあとの弾性的変化も測定したが、変化量が僅かで検出が困難であった。そのため電界を高めたり、長時間印加すると試料が加熱されて信頼できる値が得られなかった。

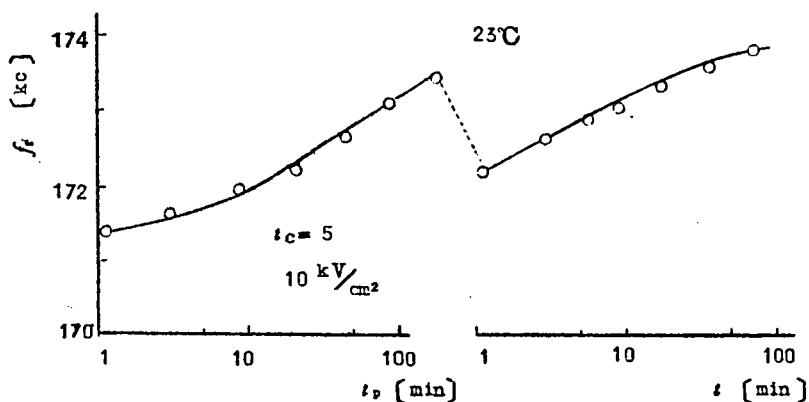


2.5.4 直流電界印加と弾性定数の変化

第 2.25 図

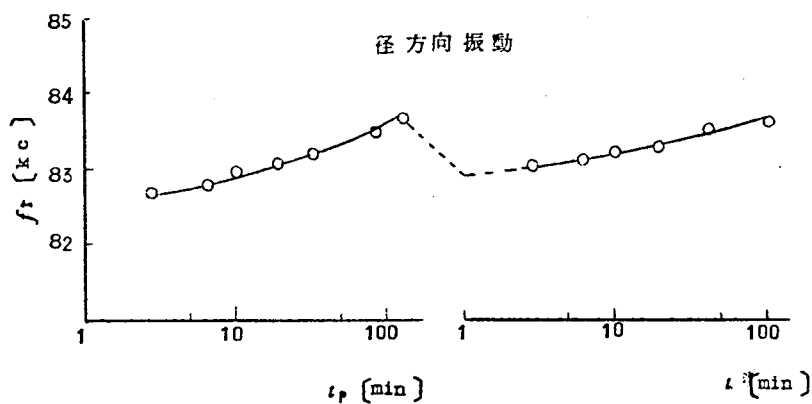
直流電界を印加したときおよび電界を切ったからの共振周波数の変化の一例が第2.26図に示されている。単結晶の弾性的性質の測定から a 方向のスチフネス s_{11}^x ($\sim 1.0 \times 10^{-12}$ cm²/dyne), と c 方向のスチフネス s_{33}^x ($\sim 2.0 \times 10^{-12}$ cm²/dyne) とは異なることが分っているが、磁器は微結晶粒の集合体であるので単結晶の異方性がそのままあらわれるとは考えられない。たとえば3.4 mmφ×3 mmの円板試料について直流電界を加えたときと除去したときの径方向振動と厚み振動の共振周波数を測定した。それらがそれぞれ第2.27図と第2.28図に示されている。直流電界を加えると両者ともほとんど同じ割合で増加しているの、磁器の弾性定数の異方性は僅かである。*

以上の事から直流電界を加えるとほとんど瞬間的に弾性的に柔い状態になり共振周波数は低下し(第2.24図と第2.26図の比較), のち次第に分極処理とともに共振周波数は上昇する。直流電界を切ったあと再び柔い状態になり次第に時間の経過とともに硬い状態に移行することが分る。

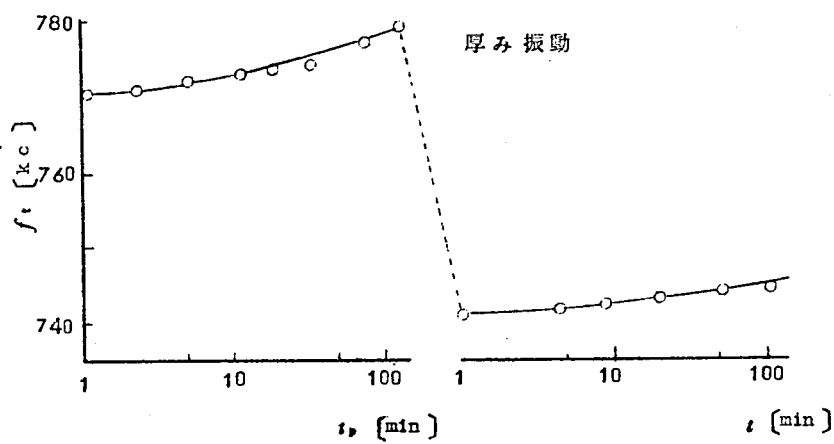


第 2.26 図

* 第12章 参照



第 2. 2 7 図



第 2. 2 8 図

2.6 あとがき

本章においては主として BaTiO_3 磁器をキュリー温度以上に加熱して冷却してきたときからの容量の経時変化を測定して誘電余効の機構について検討を加えた。得られた結果を要約すると、つぎようになる。

- (1) BaTiO_3 磁器をキュリー温度以上に加熱して冷却したときからの誘電余効の現象はつぎのような機構に基づくものである。自発分極の発生により常誘電物質内にはかなりの高電界が作用して空間電荷の移動を惹き起し、結晶系の転移により常誘電物質は機械的歪を受けるがクリープ現象により次第に緩和され、分岐配列は安定化する。これにもなって容量も減少する。
- (2) 低温の結晶変態点を通過させても誘電余効の現象が起り、試料の温度を強誘電領域内で急に変化させても自発分極と格子定数の変化を伴うため誘電余効の現象が起ることを明らかにした。
- (3) PZT試料もほぼ同様の誘電余効の現象が起るが、常誘電物質の SrTiO_3 や CaTiO_3 および TiO_2 などではほとんど検知できないことを示し、この種の誘電余効の現象は強誘電性と密接な関係があることを示した。
- (4) 電界の印加あるいは除去等の外部擾乱によっても誘電余効現象があらわれることを明らかにした。
- (5) 強誘電性磁器の弾性的性質も誘電的性質と同様に誘電余効の現象を示すことを明らかにした。

第3章 絶縁破壊に及ぼす誘電余効の影響

3.1 ま え が き

前章で述べたように誘電余効の現象は空間電荷の移動と歪のクリープに伴う現象と考えられるので、当然絶縁破壊にも影響を及ぼすことが予想される。キュリー 温度以上から冷却した直後の試料と、室温に放置しておいた試料について絶縁破壊電圧を測定した結果明らかに差異があることが認められた。この原因は空間電荷の挙動により説明することができる。さらに温度を変えたときの絶縁破壊電圧、電圧上昇速度をかえたときの絶縁破壊電圧および分極処理を施した試料についての絶縁破壊電圧を測定した。

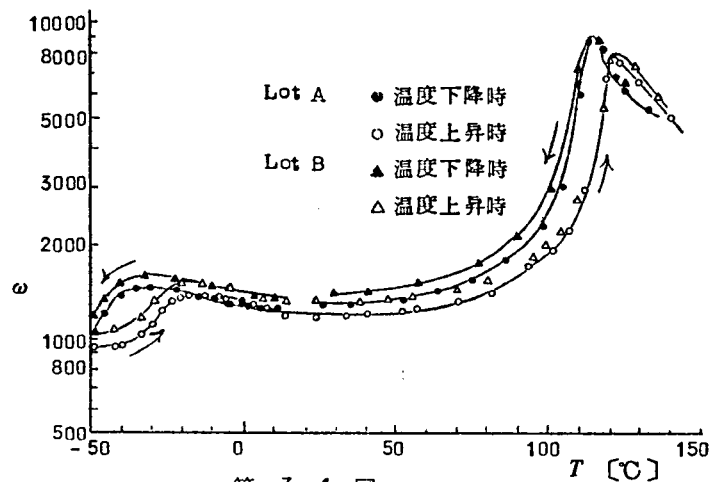
3.2 試料および実験方法

試料は前章と同じく BaTiO_3 96% - CaTiO_3 4% 固溶体磁器で、その寸法は直径約 18.0 mm、厚さ約 1.6 mm である。試料は多数用意したが2つのロットのものからなり、それぞれのロットから任意に1箇抜きとって誘電率の温度特性を比較したものが第3.1図である。結晶転移点、誘電率、および $\tan \delta$ の値に関する限りロットによる特性の差異はほとんどない。

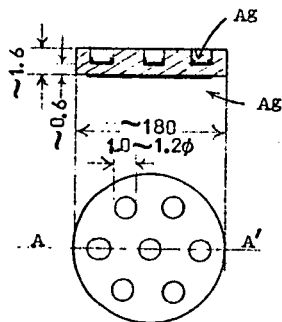
この実験では測定回数を多くするために第3.2図に示されるように試料円板に径 1.0 mm 前後の7個の穴を超音波加工により掘り、薄い部分を実験に供した。絶縁破壊には厚み効果が予想されるので、なるべく均一な厚みの試料を用意しようとしたが、超音波加工の制御が困難で試料の厚みは 0.3 ~ 0.9 mm の範囲にばらついた。

電極は銀焼付けの方法を採用した。試料の厚みは電極を焼付ける前に測定し、穴の中の電極焼付けには注意を払い電極と試料との間に空隙の存在しないようにした。またとくに絶縁破壊後二三の試料を割って顕微鏡でしらべ、穴の中の電極が磁器と良く密着していることを確かめた。

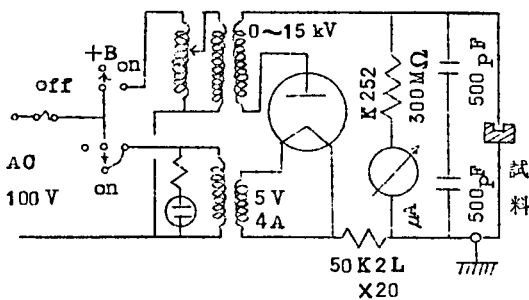
直流電界による絶縁破壊試験には第3.3図の回路を用いた。フォノモータでスライダック SLD を一定速度で回転させることによりほぼ一定速度で上昇する直流電圧を得た。印加電界の上昇速度は 200 V/sec を標準とし 45 V/sec および 1600 V/sec についても実験できるように用意した。なお試料にかかる電圧は第3.3図のマイクロアンメータ (μA) の読みから計算した。



第 3. 1 図



第 3. 2 図



第 3. 3 図

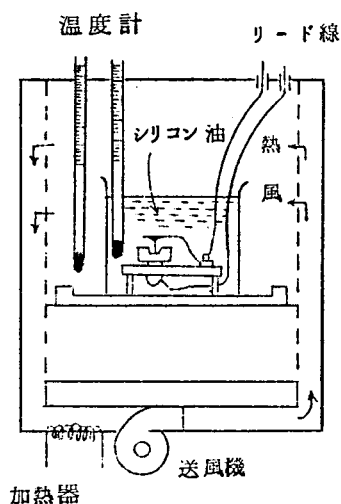
測定はすべて恒温装置中で行った。すなわち室温より高温 ($11^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$) では第3.4図に示すような熱風循環式恒温槽中で、また低温 ($0^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$) では第3.5図に示すようなデュワ瓶中で実験を行った。特に低温では湿気の影響を避けるためシリカゲルあるいは塩化カルシウム等を用いた。試料は磁器製の試料ばさみを用いて支持し、シリコンオイル (信越化学製KF54) 中に浸して電界を印加した。測定の一段階毎に新しいオイルを使用し、オイルの汚染や吸湿等の影響を最小限度におさえた。

交流電界に依る絶縁破壊の実験には第3.6図に示す回路を用いた。

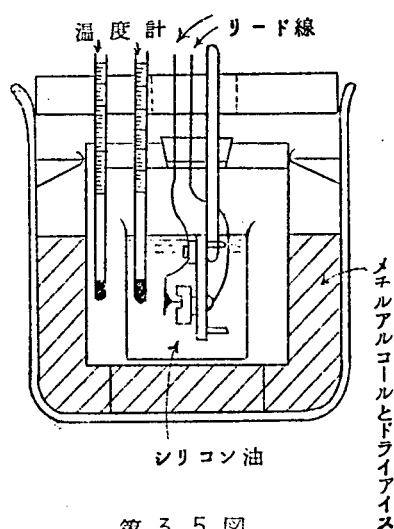
記述の便宜上次のように試料番号を定める。

(1) P-試料

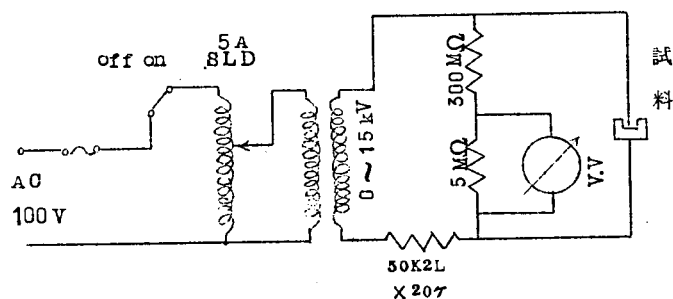
室温に長時間放置しておいた試料をP試料と名付ける。原則としてキュリー温度以上にまで加熱し室温に冷却したときから室温で一週間以上保持することにした。低温 (0°C 以



第 3. 4 図



第 3. 5 図



第 3. 6 図

下の実験では装置の都合から測定しようとする温度に永く保持することができないので室温から実験温度のシリコンオイル中に試料を浸して10分後に絶縁破壊電圧の測定を行った。

(2) Q-試料

140℃以上に1時間以上放置してある試料をQ試料と名付ける。実験に際してはこれらの試料を測定しようとする温度のシリコンオイル中に入れて10分後に絶縁破壊電圧の測定を行った。0℃以下の低温で測定する場合には大きな熱的歪を避ける意味で一度室温の四塩化炭素中に浸したのち測定しようとする温度のシリコンオイル中に浸すようにした。

3.3 直流絶縁破壊電圧に及ぼす誘電余効の影響^(A5)

3.3.1 直流絶縁破壊電圧の温度特性

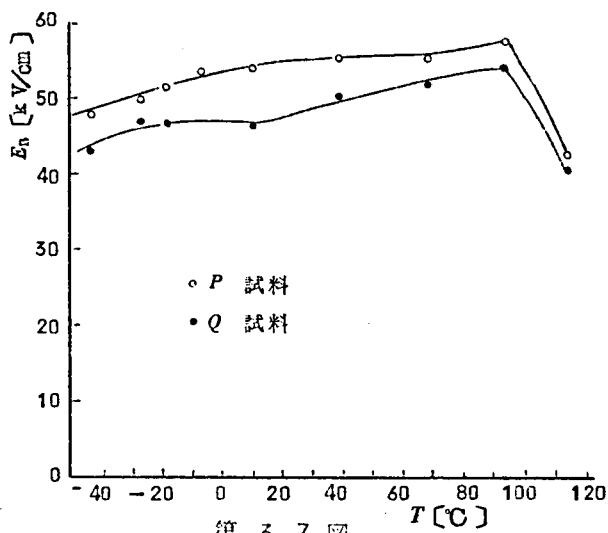
第3.7図は厚み効果を考慮しないで、試料の厚みが0.5～0.7 mmに属するものについての測定値の算術平均したものを示したものである。

この図から絶縁破壊強度と測定温度との関係がほぼ推察できる。すなわち各測定温度においてP試料の絶縁破壊電圧はQ試料のそれより高い。

P試料とQ試料の破壊電界の差は室温で7～8 kV/cmであるが、温度上昇とともにその差は減少し、キューリ温度付近ではその差が認められ

なくなる。一方低温においてもかなりの差があるが、とくに第2変態点付近で僅かであるがその差が減少する傾向がみられる。130℃付近でも測定を行ったが120℃以下の場合と比べて測定値のばらつきが大きく図には示さなかった。

BaTiO₃ 単結晶の絶縁破壊電圧は300 kV/cm程度と報告されている⁽¹⁶⁾。この事から考えて磁器の絶縁破壊はBaTiO₃ 結晶内よりも、それを取りまいている常誘電物質と関係があるといえる。

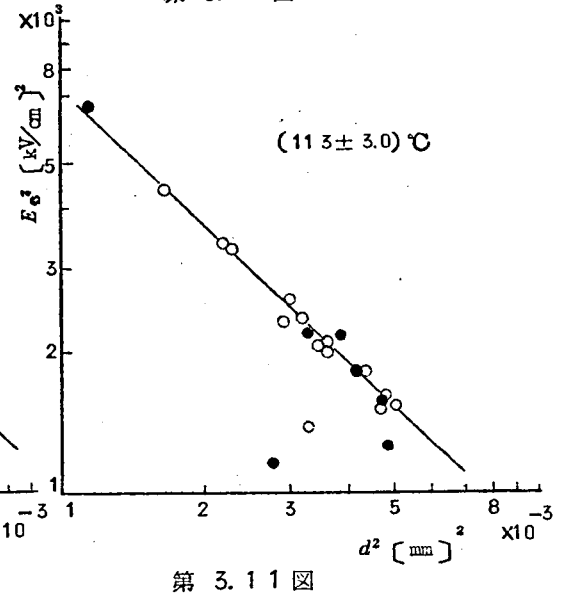
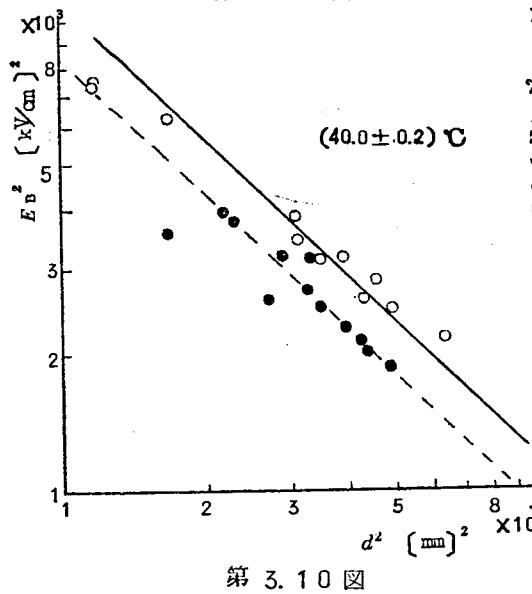
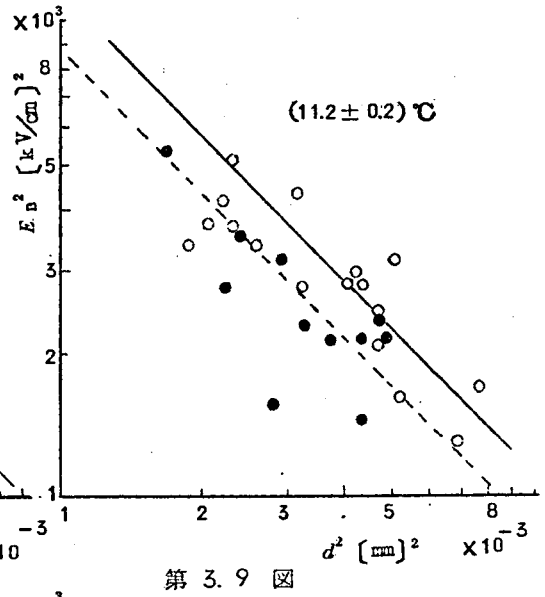
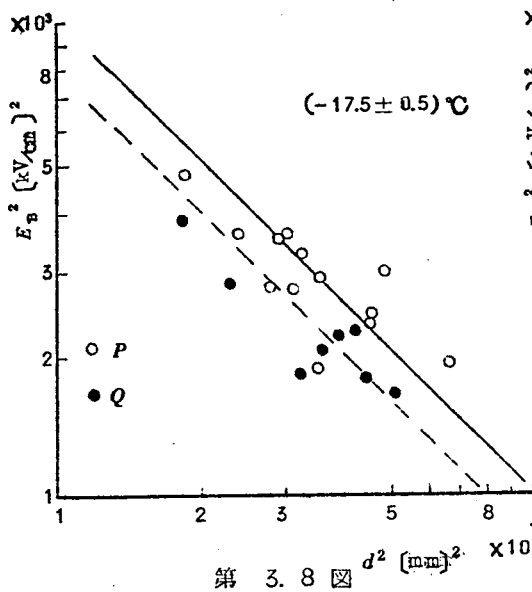


第 3.7 図

3.3.2 絶縁破壊電圧の厚み効果

絶縁破壊電圧は試料の厚みの影響を受ける。その一例を第3.8図～第3.11図に示す。すなわち各温度における絶縁破壊電圧強度 E_b [kV/cm] の自乗と厚み d [mm] の自乗との関係を対数目盛で示したものである。これらの図からわかるように $\log E_b^2$ と $\log d^2$ の関係はほぼ直線関係にあり、測定温度が変わってもほぼその傾斜は同じ程度で厚み効果は温度に無関係である。

また P 試料も Q 試料とともに同じような厚み効果を有しているといえる。この事から P 試料と Q 試料の各温度における絶縁破壊の機構は同じ機構にもとづくものであるといえ



る。

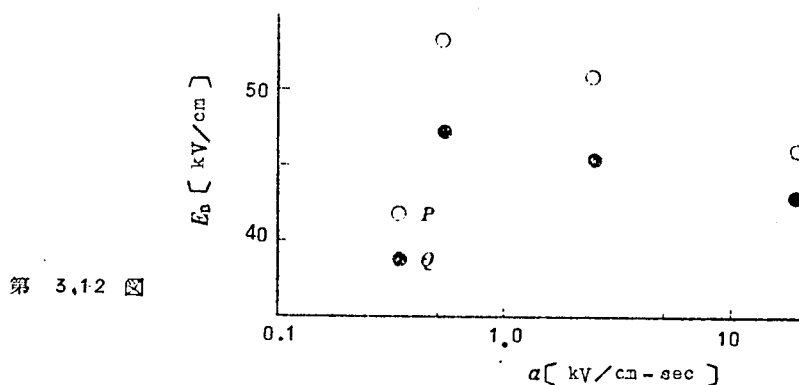
絶縁破壊電圧を V_b kV, 厚みを d mm とすると 厚み効果は実験結果からはほぼ次式であらわされる。

$$V_b = 3.5 \times d^{0.4} \quad (\text{kV}) \quad (3.1)$$

3.3.3 直流絶縁破壊電界と電圧上昇速度との関係

直流電圧の上昇速度を 1600 V/sec , 200 V/sec および 45 V/sec にした場合について破壊電界を測定した。 45 V/sec の場合にはスライダックの不連続性のために電圧上昇は階段状になった。

第 3.12 図は厚み $0.7 \sim 0.95 \text{ mm}$ の範囲の試料について算術平均した絶縁破壊電界と電圧上昇速度との関係を示したものである。電圧上昇速度が増加すると破壊電圧が低下するという結果が得られた。また電圧上昇速度のゆるやかなものほど、 PQ 試料差がはっきりとあらわれており、電圧上昇速度が増加すると測定値はかなりばらついてその差は小さい。

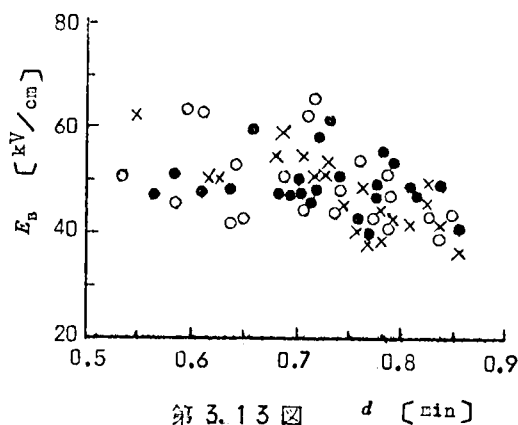


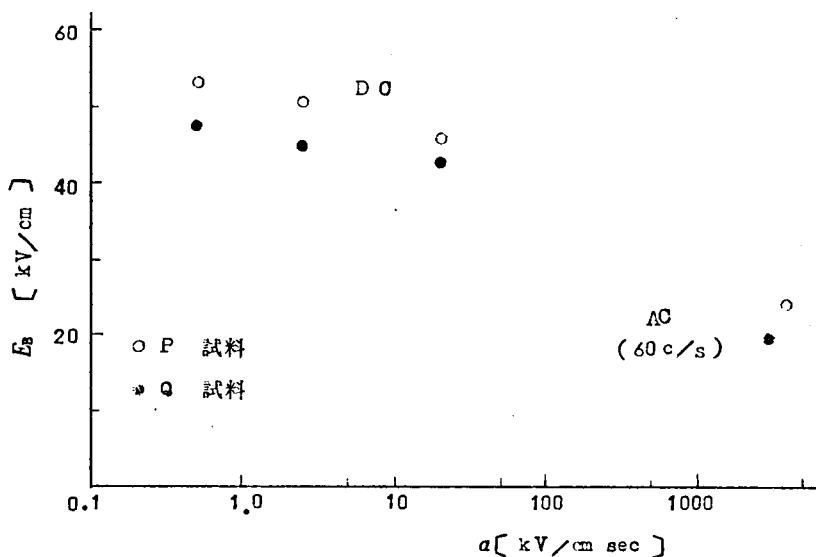
3.3.4 分極処理を施した試料の直流絶縁破壊

つぎにあらかじめ試料に分極処理を施しておいて、その分極電圧と同じ方向と逆方向に電界を印加したときの破壊強度をしらべた。すなわち試料を 140°C 以上の温度に加熱し、室温にとり出して直ちに約 10 kV/cm の直流電界を 10 分間印加し、のち室温で一週間以上放置した。

記述の便宜上次のように試料の名称を定める。

- (1) S - 試料……分極処理電圧と同じ方向に電界を印加して破壊試験を行ったもの。
- (2) R - 試料……分極処理電圧と逆方向に電界を印加して破壊試験を行っ





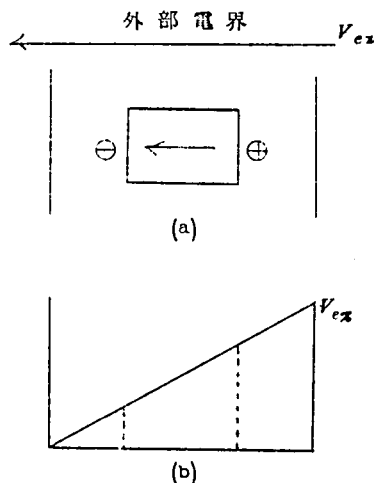
第 3. 1 5 図

3. 5 絶縁破壊と分極の反転および空間電荷との関係^(A5)

BaTiO₃ 磁器に直流電界を加えると、分極の反転と空間電荷の移動とをひき起す。これらと絶縁破壊電圧との関係を考えてみる。

(a) 分極の反転

第3.16図(a)に示すように分域が安定している状態では自発分極による内部電界は、常誘電物質内で移動してきた空間電荷により打ち消されて弱められている。外部から電圧 V_{ex} を印加したとき (b) 図に示すように電界は強誘電体にも常誘電体にもほぼ一様にかかる。(その違いは誘電率と導電率による。) しかし外部電界と逆向きの分域に注目すると、外部電界がある大きさに達するか、あるいはある時間印加されるとその方向に分極の向きが反転する。^{*} その瞬間には第3.17 図



第 3. 1 6 図

* 第 4 章参照

(b)に示すように強誘電物質内の電界はその反転により弱められるが、その代りに常誘電物質内にはより高い電界が加わるようになる。もちろんこの状態で放置すると常誘電物質内の空間電荷が移動してきて、自発分極による電界を弱めるので、次第に第3.16図(b)と同じ電界分布に近づく。

(b) 空間電荷の移動

つぎに常誘電物質内に存在する空間電荷の移動について考える。外部電界を加えると移動し得る空間電荷は移動して常誘電物質内の電界強度を弱めるように働く。強誘電物質内にも当然空間電荷

が存在するが、常誘電物質内のそれに比べて室温では移動度が小さいのでいまは考えない⁽¹¹⁾。

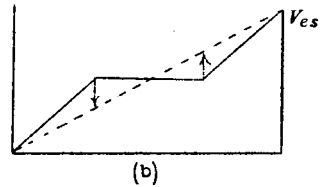
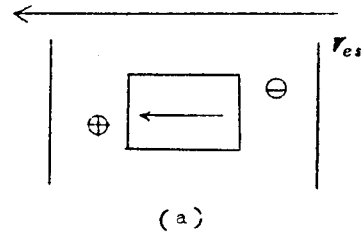
以上の2つの作用を考慮にいれて絶縁破壊の実験結果を検討してみる。

(1) P 試料と Q 試料の絶縁破壊電界の相違は(a)の機構で説明できる。第4章で詳述するが、 Q 試料では外部電界により分極され易い状態にあるために常誘電物質に高電界が加わり低い電界で絶縁破壊が起る。

(2) 絶縁破壊の温度特性をみるとあきらかなように、温度上昇とともにやや絶縁破壊電圧が上昇している。この事は絶縁破壊の機構が熱的破壊ではなく、電子雪崩の機構であることを支持している。これらの結果はP.H.Fang⁽¹⁷⁾氏の実験結果とは本質的に異なるが、岡崎氏⁽¹⁸⁾および池上氏⁽¹⁹⁾等の実験結果とは良く一致する。

また温度上昇とともに絶縁破壊電圧が上昇することは(b)の機構でも説明できる。すなわち空間電荷の移動が温度上昇とともに早くなるからである。しかしキュリー温度付近で急に絶縁破壊電圧が低下するのはあきらかに結晶転移と関係があるのであろう。

(3) 電圧上昇速度を変えた場合に上昇速度が早くなると破壊電界が低くなる。これは(b)の機構で空間電荷の移動が外部電界の変化に追従できないためと考えられる。したがって60 c/s の交流電界では直流電界に比べてかなり低い電界で絶縁破壊をする。



第 3. 17 図

第4章 外部電界による分極処理と残留分極の経時変化

4.1 まえがき

強誘電性磁器を圧電材料として用いる場合には分極処理を施す必要がある。強磁性磁器を磁化するときには短時間で処理できるが、分極処理は従来、磁器の破壊電圧に近い高電界を加えても長時間を必要とする。また残留分極の経時変化は圧電特性の経時変化と直接関係があり、これらは実用上極めて重要な問題である。

第2章および第3章において誘電余効の現象が分域配列の安定化と関係があることを述べてきたが、分極処理は分域配列の安定する前に行うことがより有効であることは容易に期待できる。また残留分極の経時変化も当然分域配列の安定化と直接関係がある。これらの事項について実験的研究を行い、定量的な取扱いを試みたので、その結果について述べる。

4.2 磁器の分極処理 (A6)

4.2.1 分極処理と試料の前歴

用いた試料は BaTiO_3 に4% CaTiO_3 を固溶させた磁器で直径約1.8 cm、厚み約0.16 cmの円板試料である。^{*1} 分極の進行過程はこの円板の径方向振動の電気機械結合係数 k_r を測定して比較した。^{*2} 実験に際して試料による誤差を少なくするために同一試料を用いた。すなわち一度分極した試料は電極間を短絡してキューリ温度以上(140°C)に30分間保持して残留分極を消去し(以下この操作を消極処理と称する)次の実験に使用した。

岡崎氏⁽¹²⁾の実験によれば一度分極処理を施すと磁器内部に空間電荷分極を生じ、キューリ温度以上に加熱してもなかなか消失しないことが指摘されている。使用したCa入りの BaTiO_3 磁器について消極処理を施したのちの試料の前歴の影響をみるために次の実験を行った。すなわち処女試料を140°Cで30分間保持し、のち取出して室温で15分放置する。ついで10 kV/cmの電界を10分間印加し、直ちに両電極を短絡して5分間放置して k_r を測定する。再び両電極を短絡して140°Cで30分間保持する。この操作をくりかえし、また前と逆方向に電界を加えてもみた。これらの結果が第4.1表に示されている。この結果からわかるように消極処理を施すとは前歴の影響はないものとみなせる。しかし残留内部電界が存在すると微弱電界で分極処理をするときに影響が著しいと予想されるので、5 kV/cmの電界について前

*1 Ca入りは室温付近の温度特性がゆるやかであるので使用した。(第2章参照)

*2 圧電材料の特性は k_r が重要な因子となるのでとくに注目した

と同様の実験を行った。その実験結果が第4.2表に示されている。この結果からもやはり著しい影響はないといえる。

第 4. 1 表

回数	f_r (k ϕ)	k_r (%)	備 考
1	1 6 4.3	2 7.3	処女試料 18時間 室温放置
2	1 6 3.9	2 7.2	
3	1 6 4.2	2 7.0	
4	1 6 4.3	2 7.2	
5	1 6 4.5	2 7.0	
6	1 6 3.8	2 7.1	18時間 室温放置
7	1 6 4.2	2 7.0	

第 4. 2 表

回数	f_r (k ϕ)	k_r (%)	備 考
1	1 6 6.8	1 6.6	処女試料
2	1 6 6.9	1 6.3	
3	1 6 6.8	1 6.0	V_p 逆

第 4. 3 表

140℃保持時間	f_r (k ϕ)	k_r (%)
3	1 6 6.0	2 4.3
1	1 6 6.0	2 4.1
0.5	1 6 6.2	2 4.2

次に消極処理で140℃における保持時間の影響をしらべた。10 kV/cmの電界を10分間印加し、約16時間経過した試料の電極を短絡して140℃で0.5, 1および3時間保持したのち10 kV/cmで10分間分極処理を施し、5分後の k_r を測定した。その結果が第4.3表である。

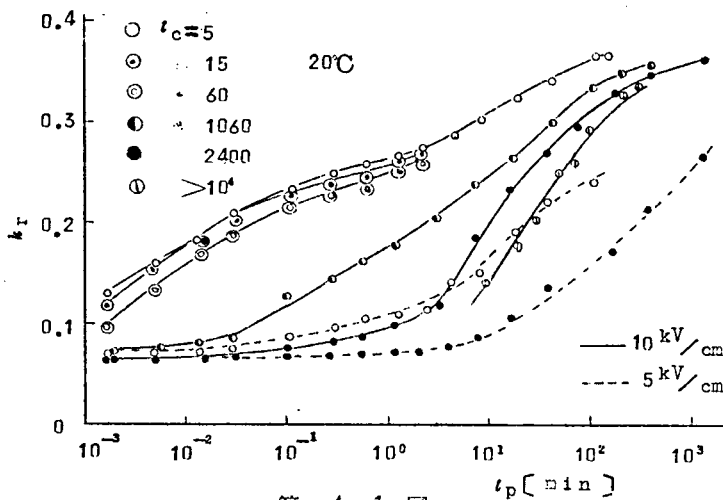
以上の結果から k_r を対称とする限り140℃30分の加熱で充分前歴の影響を消去できることを確かめ以下の実験を進めた。

4.2.2 室温における分極処理

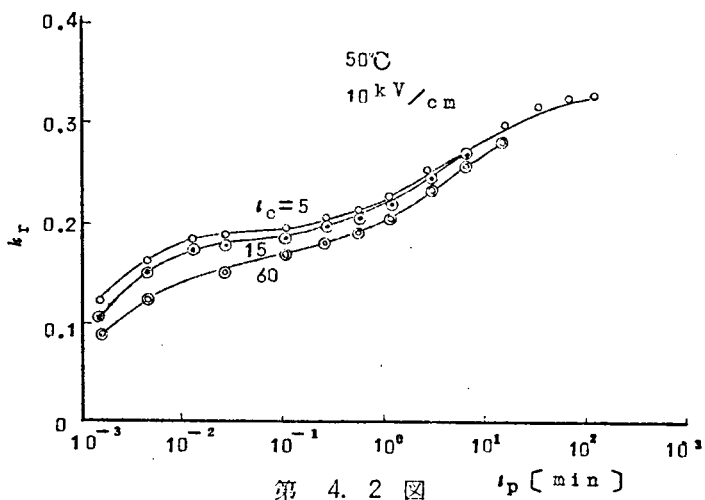
第4.1図は室温における k_r と分極時間 t_p (min) との関係を示したものである。分極電圧を2秒以上印加するときはストップウォッチで時間を測りながら手動で分極電圧を加えた。0.1秒から1秒の間の電圧印加はフォノモーターの低速回転を利用し刷子の接触時間を制御する特殊なスイッチを試作して分極電圧を印加した。第4.1図に示されている k_r の値は所定時間の電圧印加後両電極を短絡し、2分間経過後の値である。また横軸は分極電圧を印加した時間の積算である。パラメータ t_c (min) は試料の前歴をあらわすもので、試料を消極処理してから経過時間をあらわす。

第4.1図からわかるように t_c が小さい程短時間の電圧印加で大きな k_r が得られる。実

線は 10 kV/cm で、点線は 5 kV/cm の分極電圧の場合であるが、電界の高い方が t_c の影響が大きくあらわれている。



第 4. 1 図

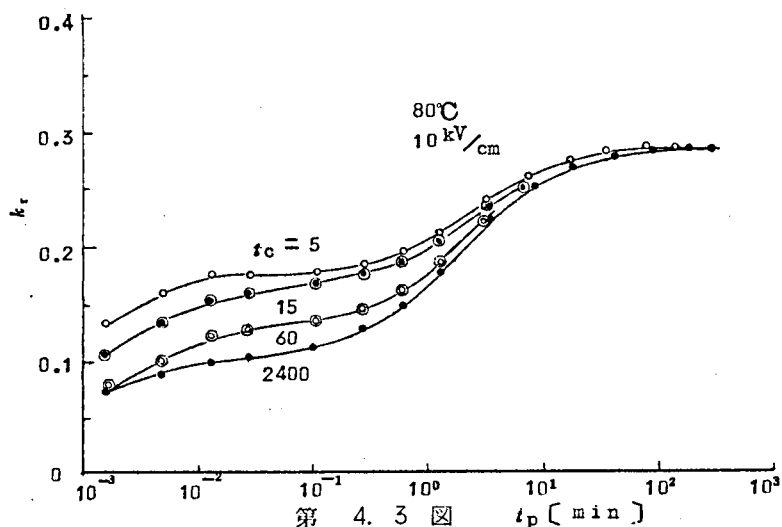


第 4. 2 図

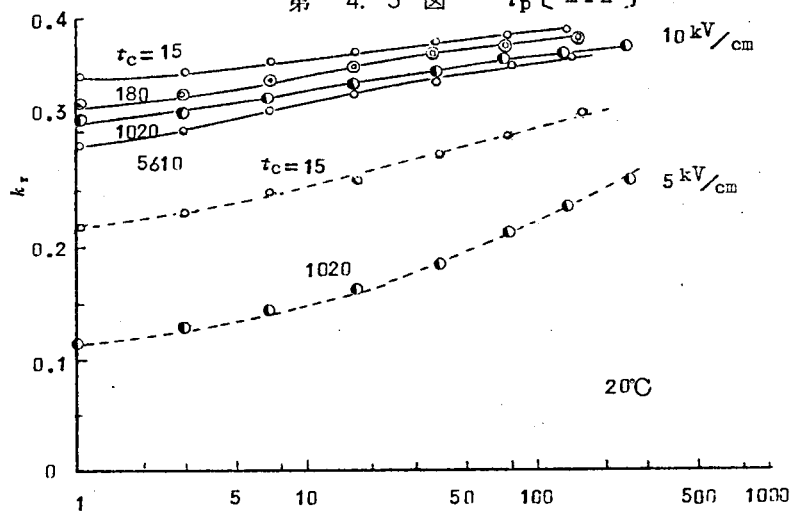
4.2.3 分極処理と温度依存性

第 4.2 図は 50°C ，第 4.3 図は 80°C で分極し，その温度で測定した場合の k_r と分極時間 t_p との関係を示したものである。第 4.3 図をみればあきらかなように t_c が小さいときには短時間の分極処理で一度 k_r が飽和する傾向を示し，印加時間が 1 分位になると再び増加する傾向がある。 50°C や室温においても多少この傾向が認められる。

また 80°C ， 10 kV/cm で分極処理する場合には分極時間が 10 分以上になると t_c の



第 4.3 図



第 4.4 図

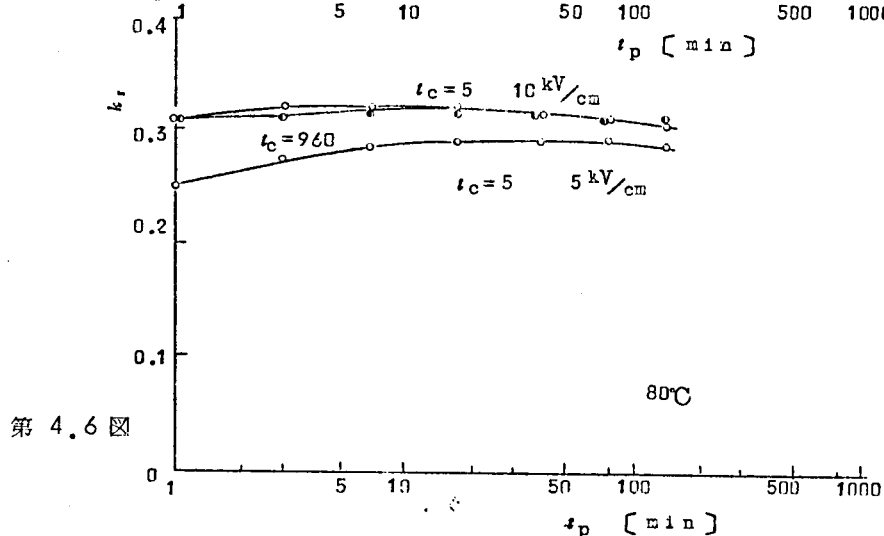
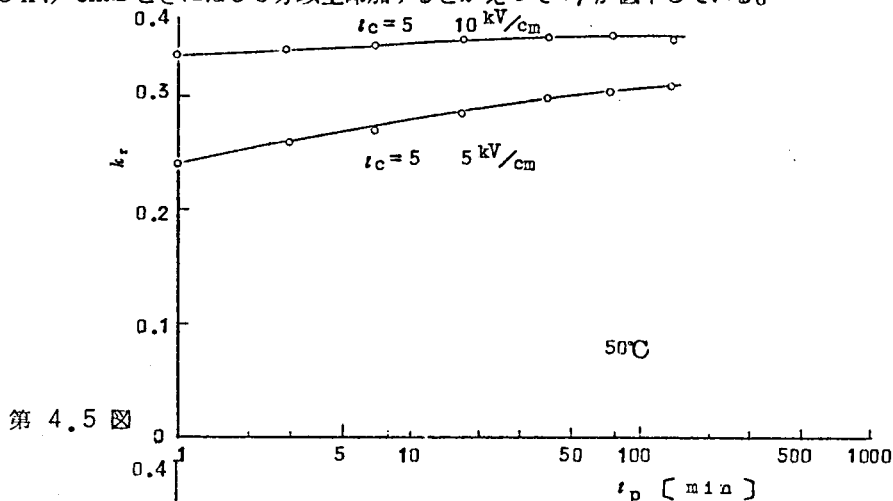
差が明瞭でなくなってくる。したがって80℃程度の高温で分極処理することは試料の前歴によらず良い方法と考えられる。

第4.3図では10²分程度で k_r の飽和が認められているが、低温の50℃や室温では10³分でも飽和するところまではいっていない。

4.2.4 電圧を印加した状態における k_r - t_p 特性

第4.4図、第4.5図および第4.6図はそれぞれ室温、50℃および80℃において直流電圧を印加したままで k_r を測定したときの k_r - t_p 曲線である。室温で分極する場合には同一分極電圧、同一分極時間における k_r の値は t_c の小さい程大きい値を示すが、80℃で

分極したときにはほとんど t_c による差がなくなり, 10 kV/cm で分極するときには 10 分以上, 5 kV/cm のときには 30 分以上印加するとかえって k_r が低下している。

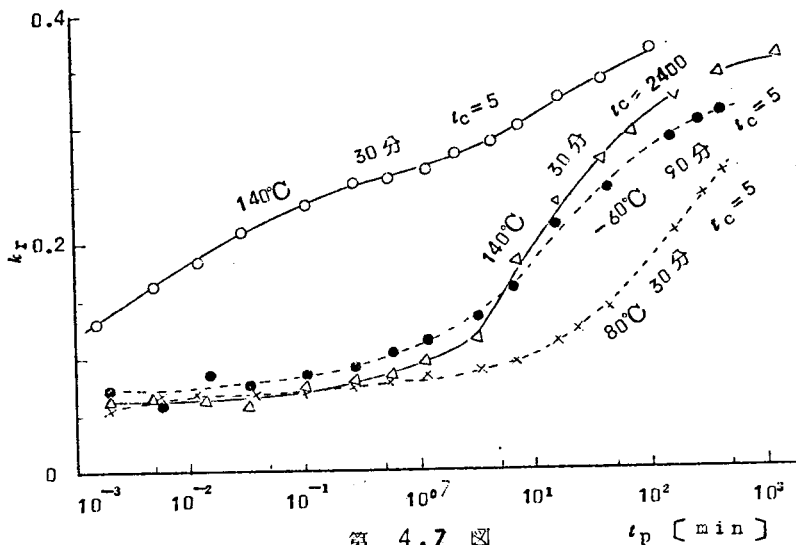


4.2.5 低温の転移点と分極処理

第 2.4.1 節でのべたように低温の結晶転移点を通して試料を加熱冷却すると誘電余効の現象を示す。キュリー温度を通過する場合と比べて自発分極の発生はなく, ただその向きをかえるだけで容量変化から想像したところでは大きい変化は示さなかった。

第 4.7 図は -60°C (90 分保持), 80°C (30 分保持) および 140°C (30 分保持) に冷却または加熱した試料を, 再び室温にまで加熱または冷却してきて 10 kV/cm の電界で分極処理をしたときの k_r と t_p の関係を示したものである。この図からわかるように -60°C に一度冷却しても室温で 40 時間放置したものと余り変りない結果が得られた。第

6.2.4 節に述べる履歴曲線の温度特性からもわかるように低温でかなり長時間放置しないと低温の変態点の影響はあらわれない。



第 4.7 図

4.3 磁器の分極処理の機構 (A7)

4.3.1 分極処理と誘電余効

BaTiO_3 磁器はもともと等方性で、微結晶の分極軸はまったく任意の方向をとっているが、直流電界を加えると分域が電界方向に配列して圧電効果を示すようになる。 BaTiO_3 単結晶の分極反転については古くから数多くの研究が行われており、(1) 180° の分極反転と(2) 90° の分極回転が存在することが明らかにされている。 BaTiO_3 磁器に分極処理を施す場合にも微結晶内では同じような現象が起っていると考えられる。

(1) の分極反転では単位胞の大きさが変わらないので機械的歪は残らないが、自発分極の向きが変わるので空間電荷の移動を伴う。したがって分極反転を妨げるものは空間電荷による静電的な力が考えられる。 BaTiO_3 単結晶の分極反転に比べて磁器の分極処理には著しく高電界を必要とししかも長時間を必要とする原因はこの空間電荷の影響にあるといえる。

(2) の分極の 90° 回転は単位胞の c 軸と a 軸の比が約 1.01 であるので非常に大きな機械的歪を伴う。したがって 180° の反転に比べてこの 90° の回転は起りにくいとされている。

つぎに分極処理と誘電余効の関係について考えてみる。 BaTiO_3 磁器をキュリー温度以上に加熱し冷却してから長時間放置した試料ほど分域配列の安定化が進んでおり、外部電界による分極処理には長時間を必要とすることが予想される。これに反してキュリー温度以上

から冷却して直ちに分極処理を行うと容易に処理できることが期待される。これらは第4.2節の実験結果により確かめられた。

4.3.2 分極反転と空間電荷

分極の反転または回転を妨げているものが、その分域の自発分極による電界を中和するために移動してきている空間電荷による静電力と考えるとその空間電荷密度はほぼ $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ があるいはそれ以下の表面電荷密度を有している。

分極を反転または回転させるには、これらの空間電荷を速くに移動させるかあるいは空間電荷による静電的力に打勝って分極を反転させるだけの外部電界を加える必要がある。

いま簡単のためにこの空間電荷を外部電界により移動させる場合について考える。この模様は丁度熱電子放射における Schottky 効果と同様に考えることができる。空間電荷を引きとめている力は自発分極の $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の表面電荷によるクローン力である。いま単位格子あたりの電荷を計算すると一格子長は約 4 \AA であるから $(4 \text{ \AA})^2 = 16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 当り $26 \times 10^{-2} \times 16 \times 10^{-20} \text{ C}$ である。一電子は $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ であるから $16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 当り 0.26 ケの電子、いかえると約 4 格子当り 1 ケの電子が存在することになる。

σ なる表面電荷密度 (C/m^2) をもっている半径 $a \text{ m}$ の円板の中心軸上 x なる距離における電界の強さは

$$E = \frac{\sigma x}{2\epsilon_r \epsilon_0} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\sqrt{a^2 + x^2}} \right) \quad (4.1)$$

で与えられ、ポテンシャルエネルギーは

$$\varphi_0 = -\frac{e\sigma}{2\epsilon_r \epsilon_0} (x - \sqrt{a^2 + x^2}) \quad (4.2)$$

となる。外部電界によるポテンシャルエネルギーは

$$\varphi_{ex} = -e E_{ex} x \quad (4.3)$$

であるから、両者によるポテンシャルエネルギーは

$$\varphi(x) = -\frac{e\sigma}{2\epsilon_r \epsilon_0} (x - \sqrt{a^2 + x^2}) - e E_{ex} x \quad (4.4)$$

となる。 $\varphi(x)$ の最大値 $-\varphi_m$ を求めると

$$-\varphi_m = -ae \sqrt{\frac{\sigma E_{ex}}{\epsilon_r \epsilon_0}} \quad (4.5)$$

となり, そのとき $x = x_m$ は

$$x_m = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{\sigma}{\epsilon_r \epsilon_0 E_{ex}}} \quad (4.6)$$

となる。

これらの模様が第4.8図に示される。
熱電子放射の場合における仕事函数に対応するもの (W) がわかると空間電荷が移動するときに, とび越えなければならぬポテンシャルの障壁の高さが $E_{ex} = 0$ のときに比べて φ_m だけ低下して ($W - \varphi_m$) となる。

いま W の値として自発分極 $2.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の表面電荷によるクーロン力に打ち勝って空間電荷を無限速に運び去るに要する仕事と考えると, 空間電荷がトラップされている位置 x に関する。たとえば $\epsilon_r = 4$ として

$$x = 0 \quad \text{で} \quad W = 1.47 \text{ eV}$$

$$x = 4 \text{ \AA} \quad \text{で} \quad W = 0.61 \text{ eV}$$

$$x = 10 \text{ \AA} \quad \text{で} \quad W = 0.29 \text{ eV}$$

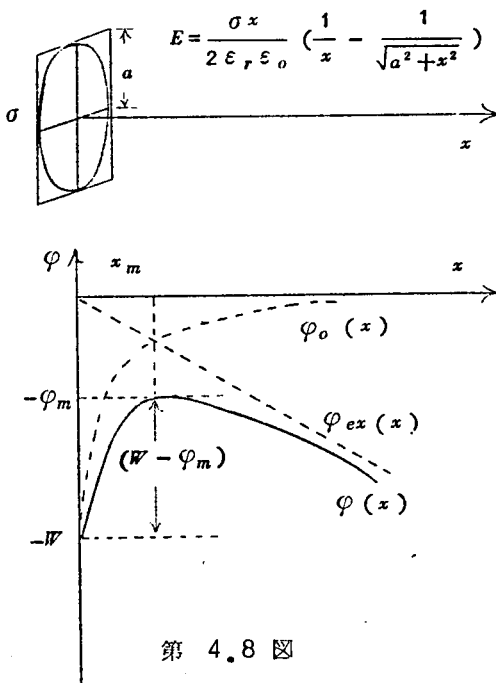
となる。

φ_m の値を概算してみる。BaTiO₃ に比べて常誘電物質は誘電率が約2桁ほど低いので, 外部電界 10^8 V/m ($= 10 \text{ kV/cm}$) が印加されると常誘電物質には 10^8 V/m 程度の電界が加ったことになり, $a = 4 \text{ \AA}$ として (4.5) 式から

$$\varphi_m \simeq 0.34 \text{ eV}$$

なる値が得られる。

以上のべたように自発分極による電界に打ち勝って空間電荷を移動させるとき ($W - \varphi_m$)



第 4.8 図

なるポテンシャル障壁を越えねばならない。逆に空間電荷はそのままで空間電荷による静電力に打勝って分極の向きを反転させる場合にも同じように考えて ($W - \varphi_m$) なるポテンシャル障壁を越えさせる必要があるといえる。

4.3.3 分極処理の数式的取扱

分極処理の進行状態を電気機械結合係数 (k_r) に着目して考える。^{*} いま分極反転を一種の緩和現象とみなすと次の式が得られる。

$$k_r = k_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.7)$$

ただし τ は緩和時間で、 k_0 は到達し得る最高値である。 τ は温度と電圧の関数であるばかりでなく、キューリ温度以上から冷却したときからの経過時間 t_c にも依存する。

前節で述べた分極の機構に関するモデルから τ はつぎのように書くことができる。

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{W - \varphi_m}{kT}} \quad (4.8)$$

したがって W が t_c に依存するものである。 A は時間の逆数の次元を有する定数で $W - \varphi_m = 0$ のとき分極反転の速度に対応する。単結晶の分極反転の速度は印加電界が 10 kV/cm で $2.5 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ 前後の値であることが知られている。いま試料の厚みを 0.2 cm とすると $A = 5 \times 10^3 [\text{sec}^{-1}] \cong 83 [\text{min}^{-1}]$ となる。(4.8) 式を (4.9) 式に代入すると、

$$k_r = k_0 (1 - e^{t A \exp - \frac{W - \varphi_m}{kT}}) \quad (4.9)$$

となる。

外部から印加した電界と分域の分極軸とのなす角を θ とすると、その分域に対しては外部電界は実効的に $E_{ex} \cos \theta$ となる。したがって (4.9) 式における φ_m は (4.5) 式からわかるように $\varphi_m \sqrt{\cos \theta}$ とする必要がある。またそのような分域は、分極軸が反転しても分極軸方向と外部電界とは θ なる角度をもっているので k_r への寄与も $\cos \theta$ 倍になる。

いま磁器内の分域の分極軸方向が全く均等に配列されているとすると分極軸の方向が電界の方向となす角が θ と $\theta + d\theta$ の間にある分域は全体の

* 分極処理後の残留分極と k_r とは直線関係にあることが知られている。(文献20)

$$\frac{\sin \theta}{2} d\theta$$

であり、これらの分域が外部電界で180°反転すると、すでに外部電界に向いている分域がこれと同じだけあるから k_r への寄与はこの2倍に $\cos \theta$ をかけた

$$\sin \theta \cos \theta d\theta$$

となる。したがって (4.9) 式は

$$k_r = k_0 \left(1 - 2 \int_0^{90} \frac{\sin 2\theta}{2} d\theta \exp \left[t A \exp \left(-\frac{W - \varphi_m \cos \theta}{kT} \right) \right] \right) \quad (4.10)$$

となる。この式は180°の分極反転のみが考慮されていて、90°の分極回転は含まれていない。実際に90°の分極回転は180°の反転に比べて起りにくく僅かであるとされている。^{*}

4.3.4 測定結果に対する考察

第4.1図～第4.3図をみると0.1秒程度の電界印加時間で容易に分極される分域が存在することがわかる。これらは空間電荷等の束縛を受けていない分域で、たとえばがいに反平行な分極方向を有する小さい分域や、内部歪のためにある方向に向き易い状態にある分域などが予想される。この事を考慮に入れて (4.10) 式を

$$k_r = k_1 + k_0 (1 - e^{t A \exp - \frac{W - \varphi_m}{kT}}) \quad (4.11)$$

のように書き改め

(a) 室温の場合

$$k_1 + k_0 = 0.40$$

$$k_1 = 0.07$$

$$A = 83$$

$$W = 0.48 \text{ eV (自発分極 } 2.6 \mu\text{C/cm}^2 \text{)}$$

$$\varphi_m = 0.34 \text{ eV (10 kV/cm, } 2.6 \mu\text{C/cm}^2 \text{)}$$

(b) 80°Cの場合

$$k_1 + k_0 = 0.30$$

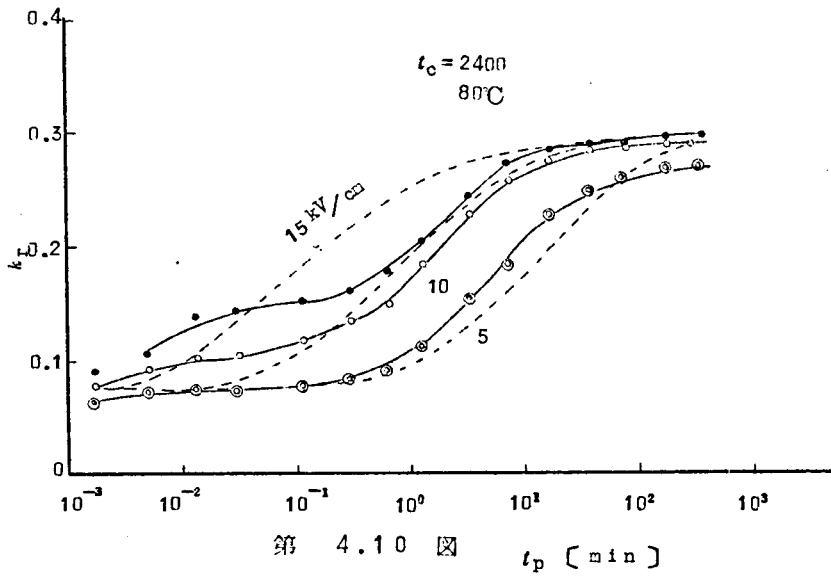
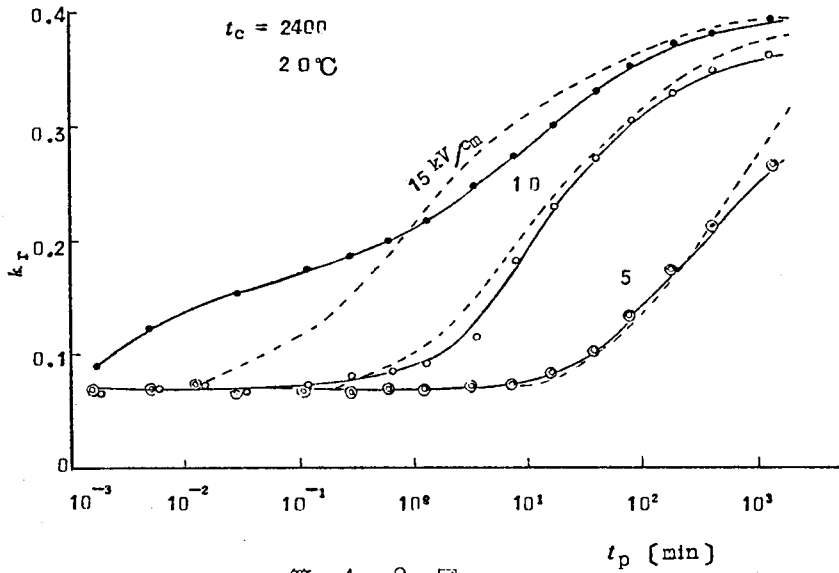
$$k_1 = 0.075$$

$$A = 83$$

$$W = 0.405 \text{ eV (自発分極 } 2.2 \mu\text{C/cm}^2 \text{)}$$

$$\varphi_m = 0.313 \text{ eV} (10 \text{ kV/cm}, 22 \mu\text{C/cm}^2)$$

とにおいて計算した* 結果が第4.9図と第4.10図に示される。計算値と実測値の一致は必ずし



* 計算法の詳細は付録Dを参照

も良好とは言えないが、分極反転の機構が(4.10)式であらわされる緩和現象としてほぼ説明できることを示しているといえる。

第4.6図に示すように高温で長時間分極すると k_r がかえって減少することは次のように考えられる。

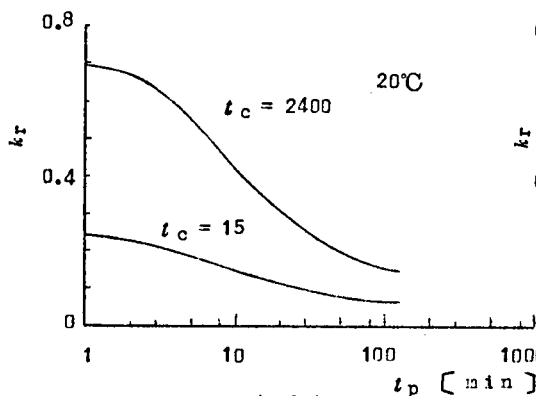
- (1) 高温で高電界のために常誘電物質内の空間電荷はかなり移動し易くなっている、電極界面にまで移動して外部電界を打ち消すように働き、 BaTiO_3 結晶に実際にかかる電界を低下させる。
- (2) 高温で高電界のために強誘電結晶内の空間電荷が移動して強誘電結晶にかかる電界を減少させる。

次に第4.1図と第4.4図、および第4.3図と第4.6図から印加電圧を除去したときに起る k_r の減少と t_c との関係が求められる。この模様が第4.11図と第4.12図に示される。

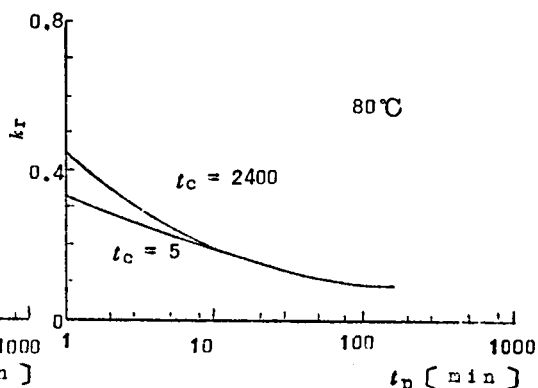
以上の結果から分極処理に伴う磁器内の分域配列はほぼ次のように考えられる。

- (1) t_c の短い試料 ($t_c \simeq 15$ 分) では分域配列がまだ安定化していないので容易に分極処理により一方向に分域を向けることができるが、第4.11図から分るように分極電圧を切ると t_p (分極処理時間) にもよるが20%~10%の k_r の減少がみられる。この減少分は90°回転にもとづく機械的歪が充分緩和されていない部分と考えられる。
- (2) t_c の長い試料 ($t_c \simeq 2400$ 分) では分域配列が安定しているために分極処理により180°の反転をした分域も t_p の短い間(10分以下)では新しい分域配列に合った空間電荷の移動が終らないため、分極電圧を切ると元の分域配列に戻る部分もかなりあって k_r の減少が大きい。
- (3) 80℃で分極処理するときには空間電荷も移動しやすいので $t_c \simeq 5$ と $t_c \simeq 2400$ の試料はともに分極電圧を切ったときの k_r の減少分はほぼ同じ程度である。しかし $t_p = 100$ 分以上でもやはり10%程度の減少がみられる。これはやはり強制的に90°回転させられた分域の一部が元に戻ると考えられる。

したがって室温分極や高温分極いずれの場合も分極処理が終ったあとの分域配列も充分安定化したものではなく試料を放置する温度の熱的擾乱によっても再び元の配列に戻り得る分域(主として90°回転させられたもの)があり、これが k_r の経時変化として観測されると考えられる。



第 4.11 図



第 4.12 図

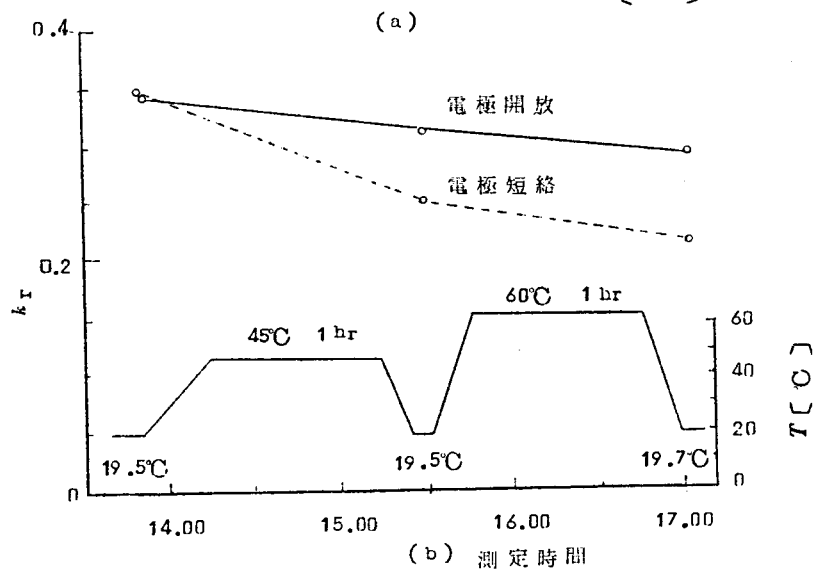
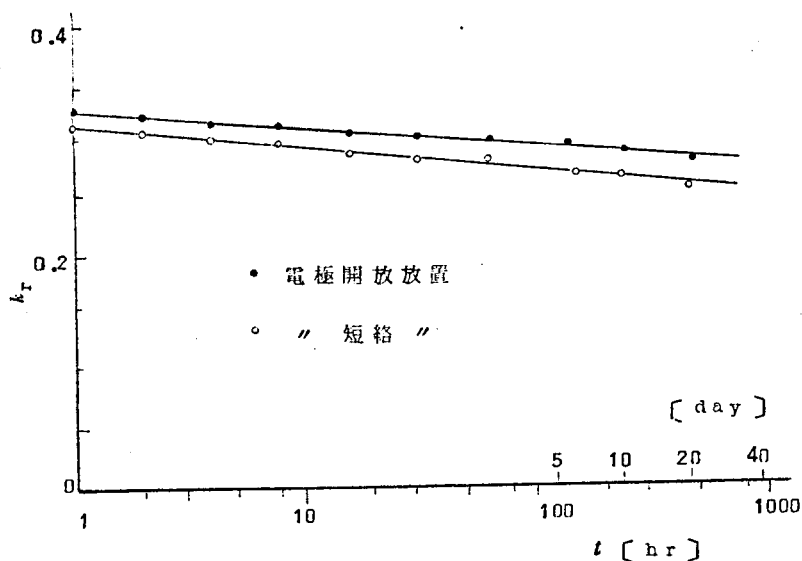
4. 4 残留分極の経時変化 (A8) (A9)

4.4.1 測定法

磁器円板試料を多数用意し各種の分極処理を施し、その後の残留分極の経時変化を観察した。残留分極の測定はいろいろ方法があるが、簡便なものとして円板の径方向振動の電気機械結合係数を測定して判別した。試料を放置するとき両電極を開放にした状態と短絡した状態とでは経時変化が異なる。これは分極処理により分極電界の方向に分極軸を向けられた分岐のうち、時間の経過とともに元の状態に戻るものがあるためその分岐の自発分極に相当する電荷が放出されて両電極間にあらわれ、これらの電荷による電界が分極電界と同一方向の電界を作るため、経時変化を妨げる方向に働き、両電極を短絡しておくことのような電界があらわれないから前者に比べて経時変化が著しいと考えることができる。第4.13図は実測結果の一例で、分極処理は18 kV/cm, 2時間である。同図(a)は室温で放置した場合で、経時変化に差がみとめられるが、高温に放置するとこの差は大きくなる。その一例が同図(b)に示される。45℃および60℃で1時間放置したのちの値を比較したものである。

4.4.2 経時変化と枯化処理

ほぼ純粋なBaTiO₃ 磁器円板試料を用意した。寸法は直径が約3.5mm厚みが約3.5mmである。分極処理には室温分極、高温分極および電界冷却法の3種類について行った。飽和近くまで分極処理された磁器の諸定数は経時変化を示すが、適当な枯化操作を施すことにより安定化させることが可能である。枯化操作は65℃, 80℃, および95℃の3通りについて行った。第4.4表はこれらの処理法と試料番号とを示したものである。第4.14図から

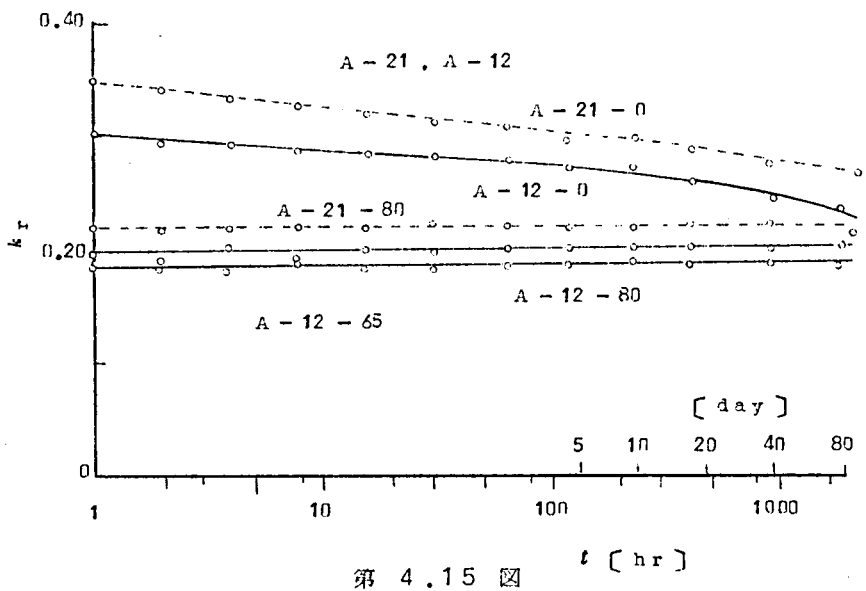
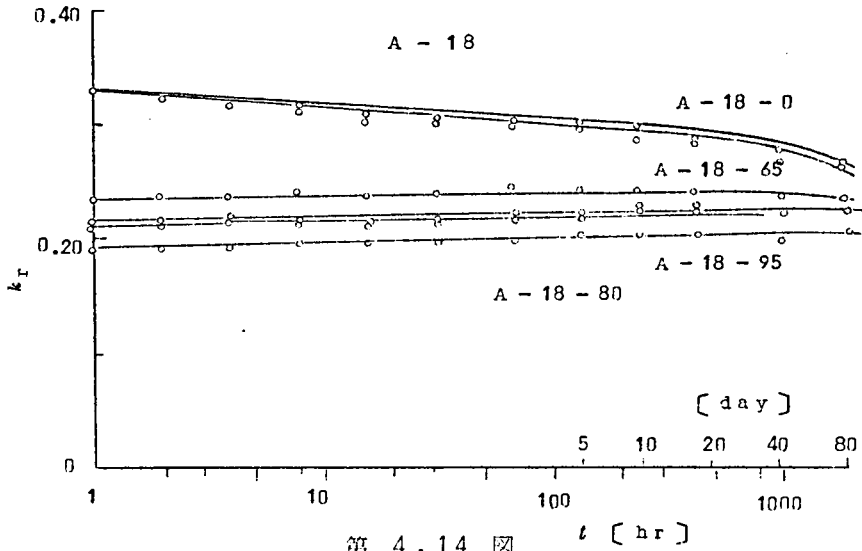


第 4.13 図

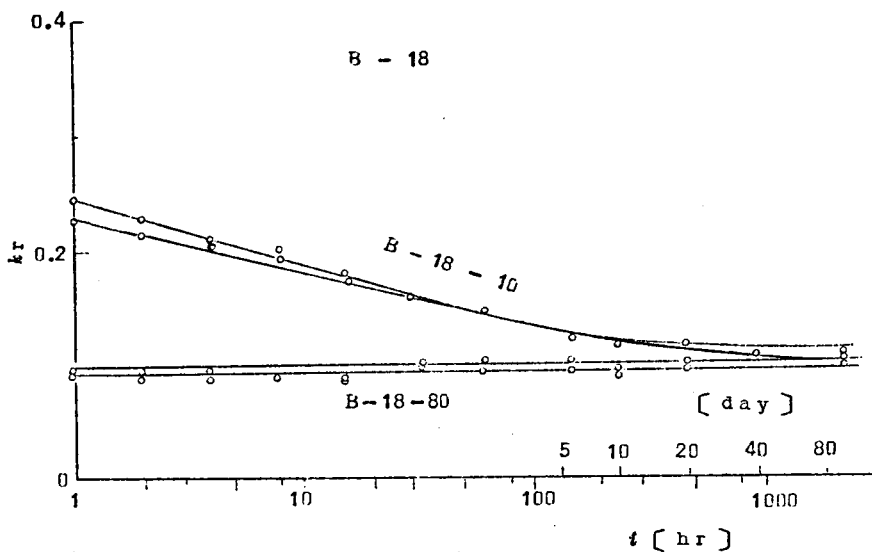
第 4.17 図まではこれらの分極処理および枯化処理を施したあと室温で放置したときの経時変化である。これらの結果からつぎの事がいえる。

- (1) 室温分極では分極電圧により k_r の絶対値は異なるが経時変化はほぼ同じ程度である。
($A-20-0$, $A-18-0$, $A-12-0$)
- (2) 65°C2時間の枯化処理で経時変化は著しく減少する。枯化処理の温度が高くなると k_r の絶対値は低下する。(たとえば $A-18-65$, $A-18-80$, $A-18-95$)

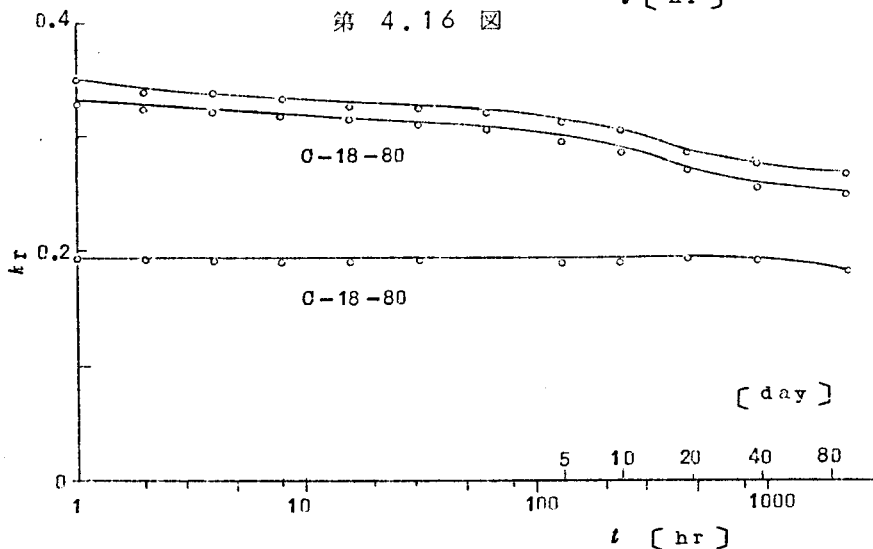
(3) 電界冷却法による分極処理では得られる k_r の値は小さく経時変化も大きい。(B-18-0)



(4) 高温分極は得られる k_r の値も大きく経時変化も室温分極のものとはほとんど差がないといえる。(C-18)



第 4.16 図



第 4.17 図

4.4.3 高温に保持したときの経時変化

前節にのべた測定結果からみると k_r はほぼ $\log t$ に比例して減少するように見受けられる。しかしこれを確認するためさらに長時間にわたって実測することは室温放置の状態では非常に長時間を要し、室温もかなり変化して誤差を伴う。若し k_r が $\log t$ に比例すると $t \rightarrow 0$ で k_r は無限大に、 $t \rightarrow \infty$ で $k_r \rightarrow 0$ となることになり、不合理である。したがって第 4.18 図に示す曲線のように変化すると考えた方が妥当であって、前節の実験では第 4.18 図の直線部分を測定しているといえる。電界冷却法によったものでは k_r が時間の経過

第 4. 4 表

試料番号	分 極 条 件			枯化操作	試料番号	分 極 条 件			枯化操作
	電圧, 温度, 時間			温度, 時間		電圧, 温度, 時間			温度, 時間
	kV/cm	℃	hrs	℃ hrs		kV/cm	℃	hrs	℃ hrs
A-21-0	21	18	2	(なし)	A-12-65	12	18	2	65 2
A-21-80	"	"	"	80 2	A-12-80	"	"	"	80 2
A-18-0	18	"	"	(なし)	B-18-0	18	130	1	(なし)
A-18-65	"	"	"	65 2	B-18-80	後 50℃まで電圧印 加したまま冷却			80 2
A-18-80	"	"	"	80 2	C-18-0	18	80	2	(なし)
A-18-95	"	"	"	95 2	C-18-80	後 50℃まで電圧印 加したまま冷却			80 2
A-12-0	12	"	"	(なし)					

とともに0にならないで一定値に近づく傾向を示している。〔第4.16図参照〕

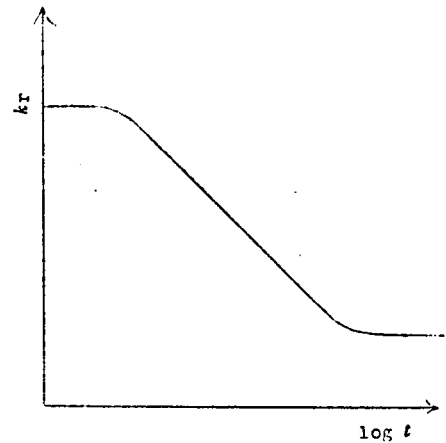
試料を高温に保持すると経時変化が促進されこれらの模様を知ることができる。実験に用いた試料の分極処理法は第4.5表に示されている。

これらの分極処理法を施したあとの試料の k_f のばらつきを参考のため記したものが第4.6表である。この実験でも高温分極法と室温分極法に比べて電界冷却法は高い k_f を得ることはできなかった。

第4.19図から第4.21図までは、各種の分極法による試料を80℃で放置したときの k_f の経時変化を示したもので、第4.22図はこれらをまとめて比較したものである。

これらの結果からつぎの事がいえる。

- (1) 室温分極と高温分極を施したものでは最初の1時間に約20%程 k_f が減少するが、そ



第 4.18 図

第 4. 5 表

試料番号	分 極 処 理
D-20	20kV/cm 17℃ 4hrs
E-20	20kV/cm 17℃ 10hrs
F-20	20kV/cm 60℃ 2hrs 後室温まで冷却(2hrs)
G-20	20kV/cm 130℃ 0.5hrs 後室温まで冷却(8hrs)

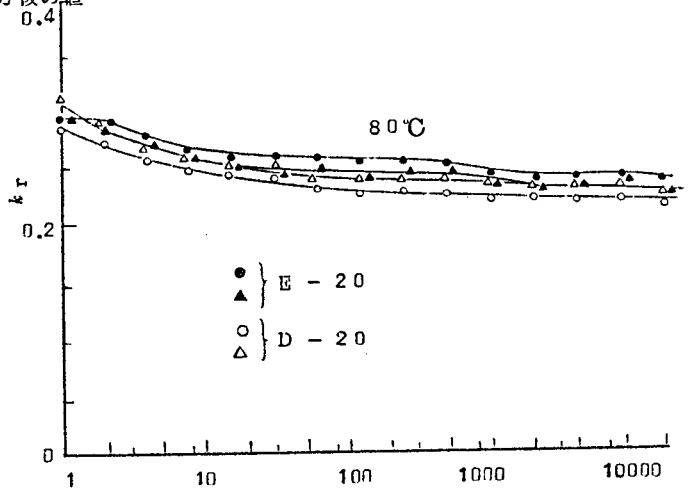
第 4. 6 表

	分極後 1 時間経過したあとの k_r *									平均値
D-20	0.345	0.350	0.358	0.359	0.360	0.365	0.365	0.376		0.360
E-20	0.382	0.383	0.387	0.397	0.402	0.406	0.410	0.411		0.397
F-20	0.347	0.357	0.362	0.370	0.370	0.370	0.371	0.375		0.365
G-20	0.336	0.339	0.342	0.345	0.346	0.346	0.346	0.357		0.345

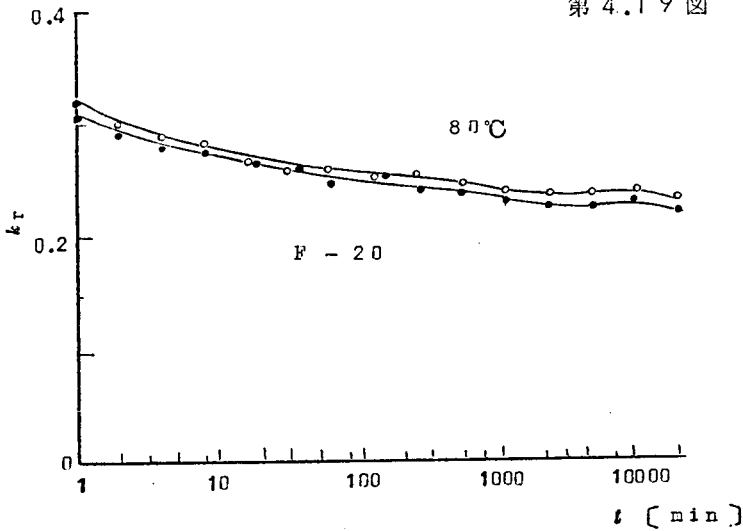
* D-20 のみは分極後 30 分後の値

ののち 256 時間に 10 % ほど
減少するだけである。

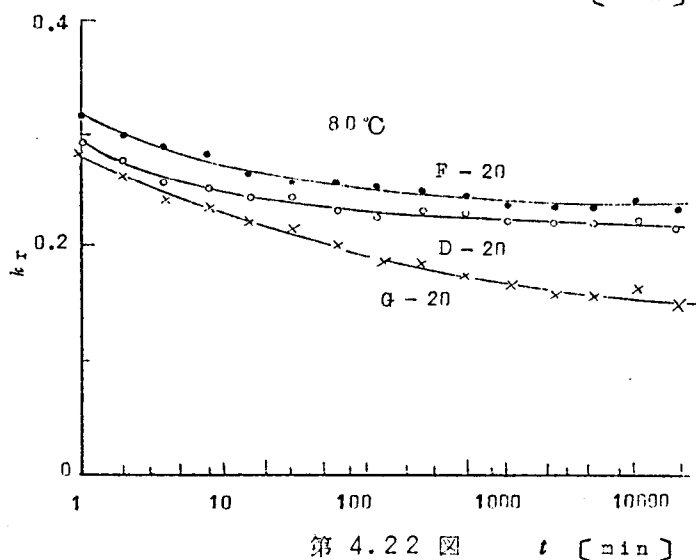
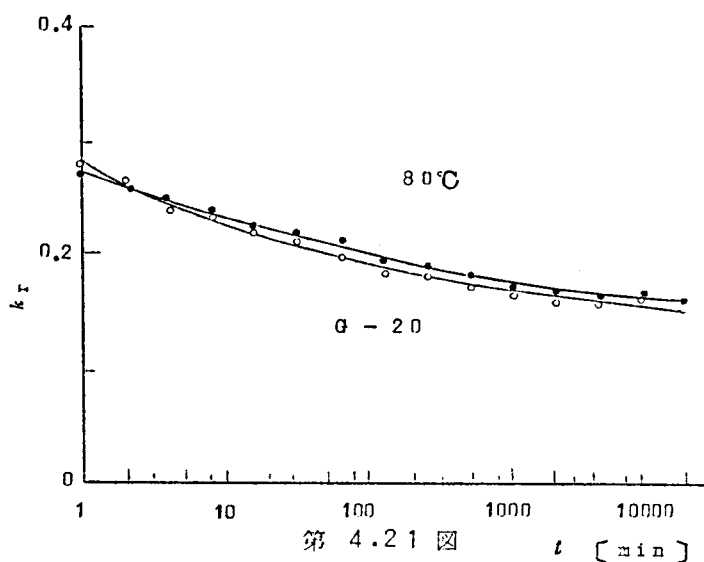
- (2) 電界冷却法で分極した試料
の経時変化は 256 時間経過
しても前二者に比べてまだ安
定化する傾向を示さない。



第 4.19 図



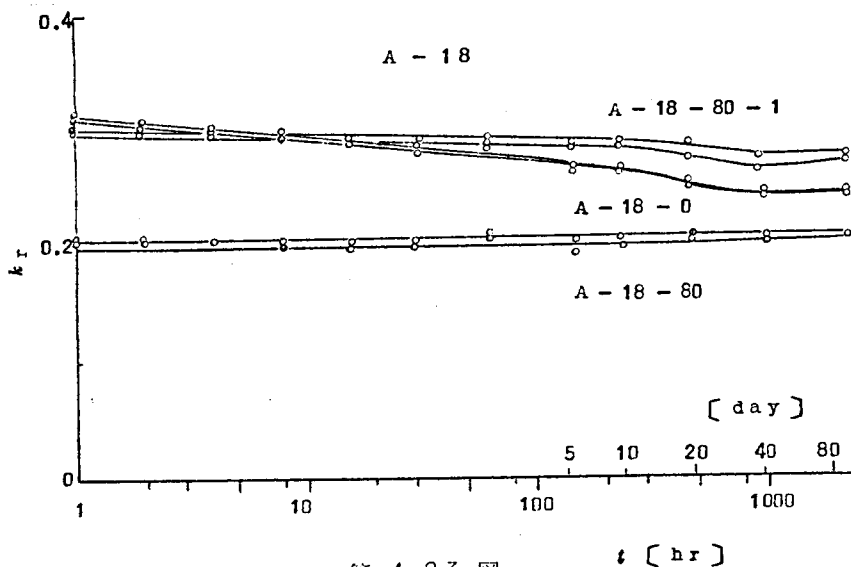
第 4.20 図



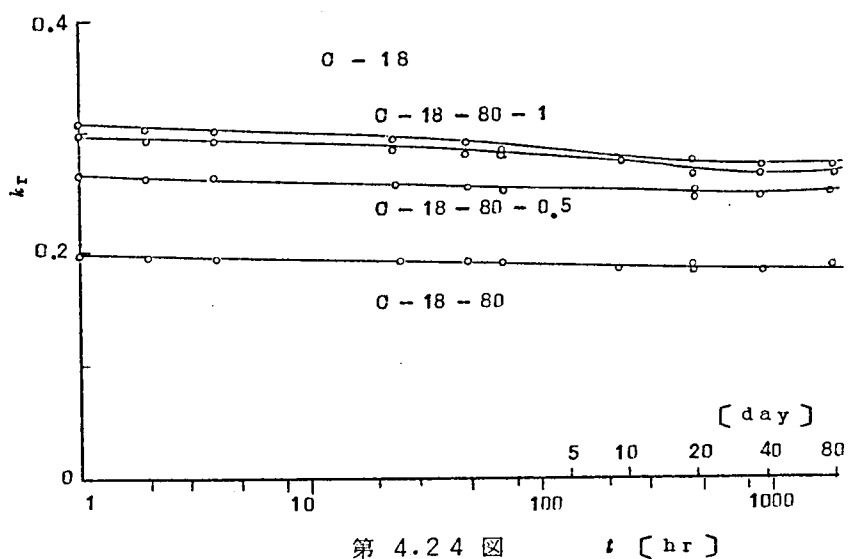
4.4.4 直流電界を加えた枯化処理

いままでに述べてきたように枯化処理を施すとそれ以後の経時変化は著しく改善されるが k_r の値が20%~35%程低下する。これを防止する目的で80℃で枯化処理する際に分極電圧と同方向に1kV/cm程度の直流電界を加えた。これは分域配列を安定化させるために空間電荷の移動を促進させる操作といえる。

第4.23図と第4.24図はそれぞれ室温と80℃で分極処理を行ったもので図中A-18-80-1およびC-18-80-1は枯化操作のときに1kV/cmの、またC-18-80-0.5は



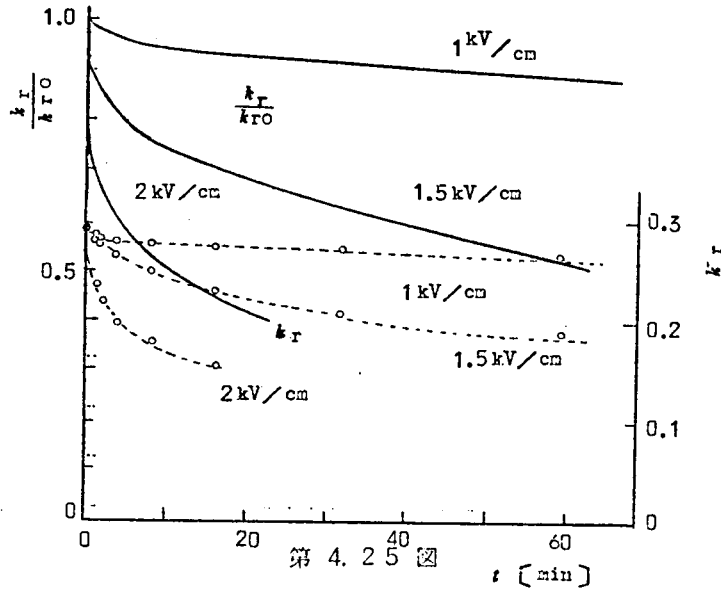
第 4.23 図



第 4.24 図

0.5 kV/cmの直流電界を加えたものである。図から分るように1 kV/cmの直流電界を加えたときは $k_r = 0.30$ 前後、0.5 kV/cmのときは $k_r = 0.25$ 前後となり、それ以後の経時変化はかなり良いが40日を過ぎる頃から経時変化が大きくなる。

各種の分極処理と枯化操作を施したとき使用目的により k の値が大き過ぎることがある。また多数の試料を用意するとき k の値がかなりばらついて、これらをおある一定値に揃える必要があるとき、試料の残留分極と逆の方向に僅かな直流電圧を印加すると比較的短時間で k の値を低めることができる。第4.25図はその結果を示したもので、1 kV/cm、1.5 kV/cm



および 2 kV/cm の順に減少する率も大きくなる。同図の実線は最初の k_r を 100 にとって減少の割合を示したものである。

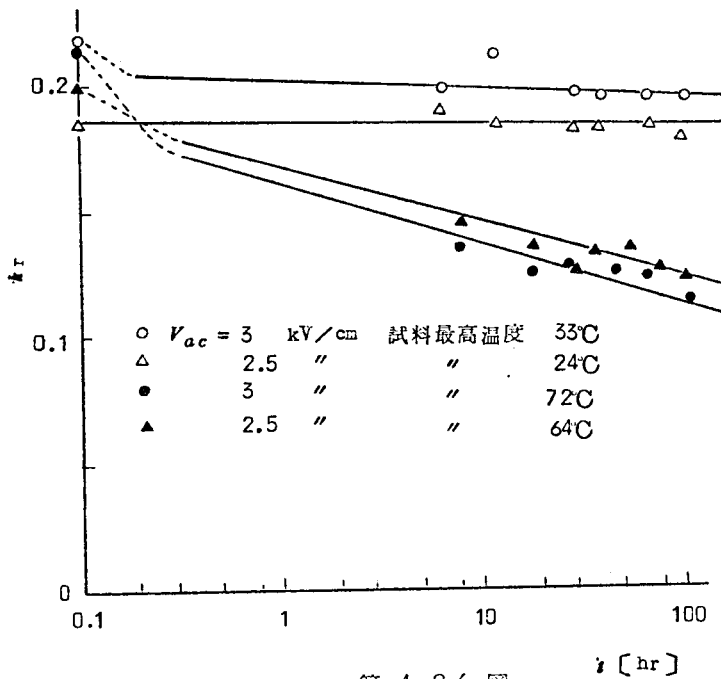
以上の結果から BaTiO₃ 磁器を圧電体として使用するとき僅かな直流電圧バイアスとして印加しながら使用すると経時変化を著しく減少させ、しかも高い k_r の値を保持することができる。ただし直流バイアスは分極方向に加える必要がある。

4.4.5 交流高電界を加えたときの経時変化

80℃・2 時間枯化処理を施した試料について 2.5 kV/cm、および 3 kV/cm の交流電圧を加えて k_r の経時変化をしらべた。その結果かなり変化することがわかったが、このとき試料は相当加熱されていて、試料の温度は表面でそれぞれ 64℃ および 72℃ にまで上昇していた。内部はもっと加熱されていることが想像され、したがって経時変化の原因はこの加熱のためとも考えられるので、試料の温度が著しく上昇しないように交流電圧を断続して加えてみた。印加時間と遮断時間の比を 7 : 18 にしたとき試料の温度上昇は表面でそれぞれ約 24℃、33℃ におさえることができた。そのときの経時変化が第 4.26 図に示されている。2.5 kV/cm の交流電界ではほとんど変化は認められていない。

つぎに誘電体損失 W_{loss} を計算すると

$$W_{loss} = \omega C E^2 \tan \delta = 2\pi f \frac{\epsilon A}{3.6\pi t} E \tan \delta \times 10^{-12} \quad (4.11)$$



第 4.26 図

ここで

$$\epsilon = 2000 \quad f = 60 \text{ c/s} \quad A = \pi r^2 = \frac{\pi \times (3.5)^2}{4} \text{ cm}^2$$

$$t = 0.35 \text{ cm} \quad E = 1000 \text{ V} \quad \tan \delta = 0.05$$

とすると

$$W_{loss} = 0.095 \text{ W}$$

となる。 $\tan \delta = 0.05$ という値は微弱電界の値で、このような高電圧では、10 倍以上にもなると考えられるので*、誘電体損失はかなり大きくなる。したがって圧電磁器を振動子として使用する場合、使用目的にもよるが、連続使用よりはパルスの動作させる方法も考慮に値する。

4.5 経時変化と空間電荷^(A10)

4.5.1 電界冷却法と空間電荷分極

磁化方法のうち優れた方法として磁場冷却の方法がある。これと同一原理の電界冷却法では得られる残留分極も小さくしかも経時変化も著しいことはすでに実験的に確めた。岡崎氏は磁器内の空間電荷分極をしらべた結果、高温で高電界を加えると BaTiO_3 結晶内にも空

間電荷分極を生じ、これが残留分極を減少させ経時変化を著しくさせることを指摘している。⁽¹²⁾

岡崎氏は磁器内の空間電荷の振舞を分析した結果新しい分極法を提案した。⁽¹²⁾ これによると第4.7表に示すように分極と枯化操作とをくりかえすプログラムで分極処理を行うと非常に

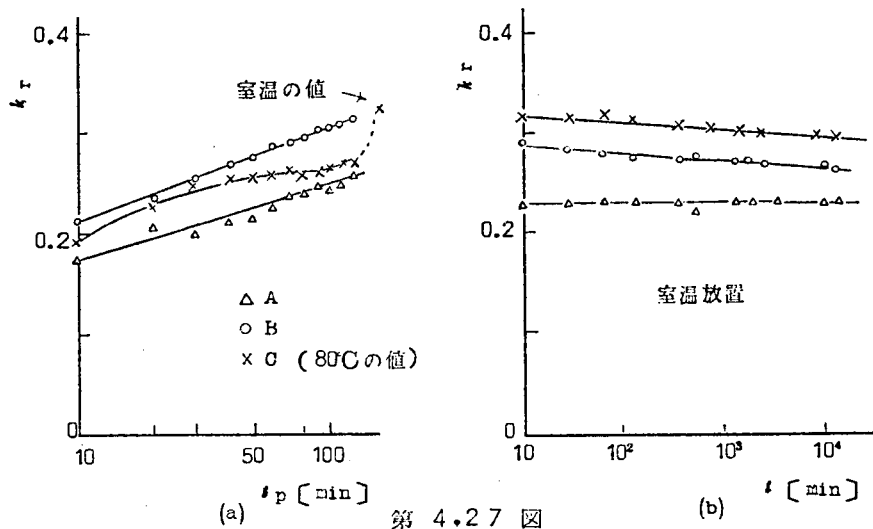
第 4.7 表

	岡崎氏の方法	実 験 に 用 い た 法			
		A	B	C	D
I	kV/cm hrs 20 -2 室温	kV/cm min 18 -10 室温	kV/cm min 18 -10 室温	kV/cm min 18 -10 80°C	kV/cm hrs 18 -2 -80°C
II	65°C-1 hr 放置	室温-10 min (測定)	室温-10 min (測定)	80°C-5 min (測定)	80°C-0.5 hrs 放置
III	kV/cm hrs 20 -0.5 室温	80°C-10 min 放置		80°C-10 min (測定)	kV/cm hrs 18 -1 -80°C
IV	65°C-1 hr 放置	室温-10 min (測定)	I 以下をくりかえす		80°C-0.5 hrs 放置
V	III 以下をくりかえす			I 以下をくりかえす	kV/cm hrs 18 -2 -80°C
VI		I 以下をくりかえす			室温-15 hrs 放置
VII					kV/cm hrs 18 -3 80°C
					電圧印加のまま室温で
備考		岡崎氏の方法と同じで分極とエージングの繰り返し	分極処理の繰り返し	高温分極とエージングの繰り返し	岡崎氏の方法を高温で行った。

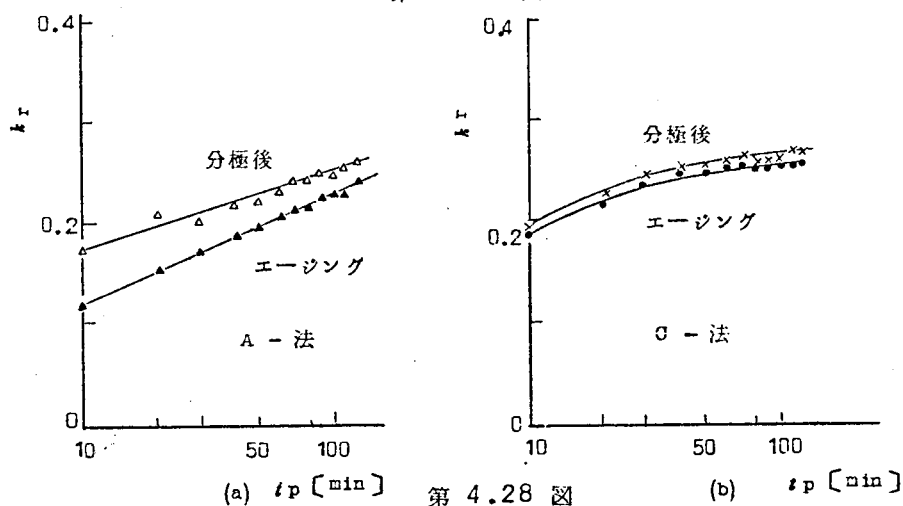
安定で経時変化の少ないものが得られると報告している。これを確認するため第4.7表に示した各種の分極法を行いそれらの試料の経時変化を比較した。

第4.27図はA, BおよびC法についての測定結果で試料はBaTiO₃に4%CaTiO₃を固溶させたものである。同図(a)は分極過程, (b)は室温で放置したときの測定結果である。第4.28図はAとCの分極法で分極電圧を切ったときと枯化処理を行ったあとの k_f を示し

* 400 V/cm の電界で $\tan \delta = 0.1$ なる値が実験で得られている。 第8章4節参照



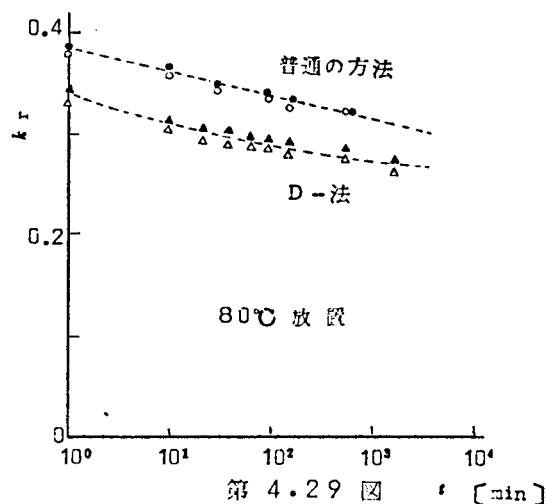
第 4.27 図



第 4.28 図

たものである。第4.29図はD法と普通の方法，すなわち室温で18kV/cm 2時間分極した試料の80℃において放置したときの経時変化を比較したものである。これらの結果からつぎの事がいえる。

- (1) 実験に使用した試料では岡崎氏の方法も普通の方法も経時変化はほとんど変りがない。
- (2) 同じ k_r の値を得るためには岡崎氏の方法によればかなり長時間の処理が必要である。
- (3) 高温で分極と枯化操作をくり返す方法 (C法) も室温分極のB法と比べて同じ程度の経時変化を示す。



4.5.2 新分極法と経時変化

すでに述べたようにBaTiO₃系磁器には誘電余効の現象があるので、キュリー温度以上から冷却して直ちに分極すると短時間でしかも低電界で大きい k_r が得られる。この分極法による残留分極の経時変化をしらべた。記述に便利なようにつぎのように名付ける。

- (a) 新分極法………キュリー温度以上の温度(140℃)に30分以上加熱し室温に冷却して直ちに分極処理する分極法を新分極法と名付ける。
- (b) 普通の方法……一週間以上室温に放置しておいた試料に分極処理をする分極法を普通の方法と名付ける。

第4.30図はこれらの2つの方法による試料の k_r の経時変化を示したもので、(a)は室温放置の場合である。分極電圧を切ってから10分後と10⁵分後(約70日後)の値を比較すると第4.8表のようになり、ほとんど同じ程度の経時変化を示すことがわかる。

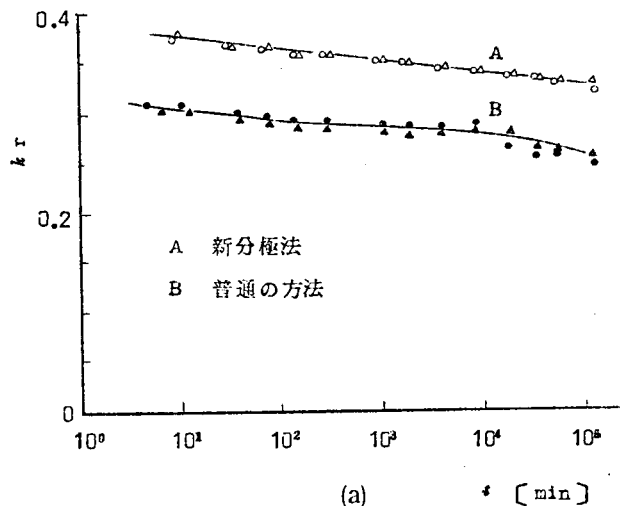
第4.30図(b)は80℃で放置したもので、第4.9表は10分後と10³分後(約17時間後)

第 4.8 表

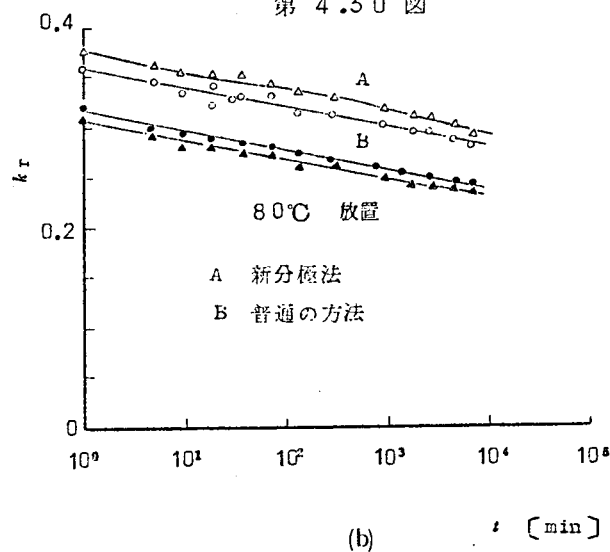
	10分後の k_r	10 ⁵ 分後の k_r	減少の割合
新 分 極 法	0.376	0.320	15.0%
普通の方法	0.305	0.255	16.5%

第 4.9 表

	10分後の k_r	10 ³ 分後の k_r	減少の割合
新 分 極 法	0.355	0.321	9.6%
普通の方法	0.294	0.262	10.8%



(a) 第 4.30 図



(b) 第 4.30 図

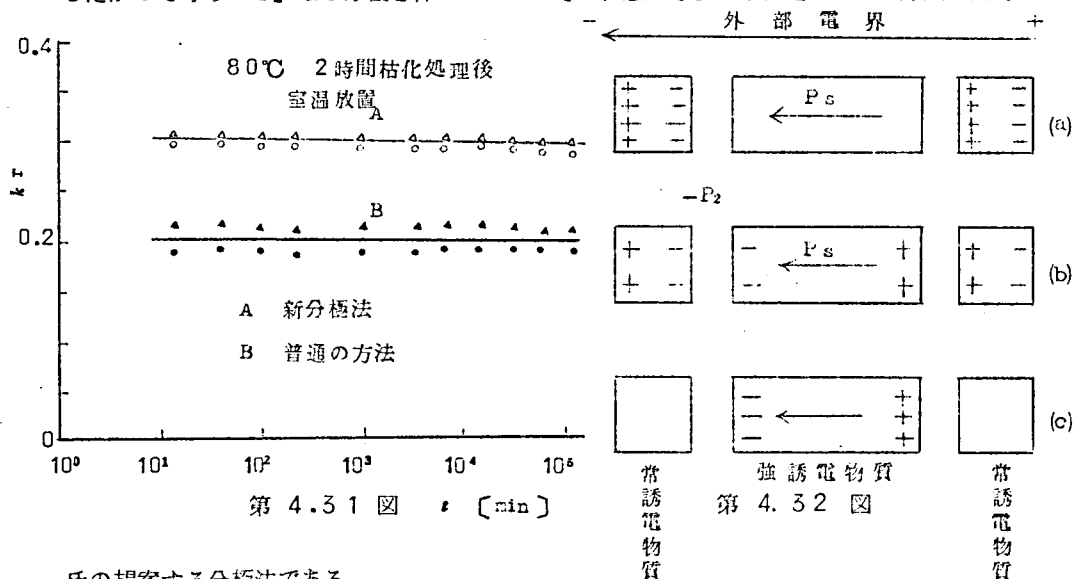
の k_r の値を比較したものである。

以上の結果から新分極法による試料の経時変化は普通の方法による試料のそれと比べて大差ないといえる。第 4.31 図は新分極法による試料を 80°C で 2 時間枯化処理を施したあと室温放置したときの k_r の経時変化を示したもので、新分極法による試料は高い k_r を保持していることがわかる。

4.5.3 経時変化の機構

岡崎氏によれば磁器の分極処理ならびに経時変化はつぎのように説明される。

まづ外部電界を印加すると強誘電性結晶内の分極は自発分極の向きが外部電界に一番近い容易方向に向き、常誘電物質内に空間電荷分極ができる〔第4.3.2図(a)〕。つぎに外部電界を取り去って放置すると強誘電性分極内で P_s にもとづく電界により空間電荷が徐々に動き第4.3.2図(b)に示すような $-P_2$ なる空間電荷分極を作り、 P_s はこのために減少する。最後には同図(c)に示すように常誘電物質領域内の空間電荷分極がなくなって安定な状態になる。したがって予め $-P_2$ なる分極を作っておいてその状態でさらに分極処理する方法が岡崎



氏の提案する分極法である。

さて前節までの測定結果からいえることは $-P_2$ の空間電荷分極の影響は見られなかった。いいかえると筆者の使用した磁器(BaTiO_3 96% - CaTiO_3 4%)ではこの $-P_2$ が発生しないか、あるいは発生してもほとんど僅かであるといえる。^{*} さらにこれらの点を支持する実験事実を述べよう。

(1) 第4.3.3図は20 kV/cmで2時間分極し、80℃で5時間枯化処理したのち翌日新分極法で同方向に分極処理した試料の経時変化で第4.3.6図の曲線Aと比べて大差ない。前日の分極と枯化処理で充分 $-P_2$ は発生している筈で、この P_2 はキュリー温度以上に加熱してもなかなか消失しないものとされているが⁽ⁱⁱⁱ⁾この実験からは著しい異常は見られなかった。

(2) つぎに第4.3.4図は上と同様の分極と枯化処理を施したものに翌日逆方向に分極したもので、曲線Aはキュリー温度以上に加熱してから分極処理したもの、また曲線Bは消極せ

^{*} 岡崎氏も文献(20)で(Ba, Ca)TiO₃系磁器では $-P_2$ の発生が少いことを報告している。

ずに電界を印加したものである。第 4.3 5 図と比較するとわかるように一度消極すると逆方向に分極してもほとんど同じ程度分極され、経時変化も同じ程度に変化する。

曲線 B では k_r の絶対値も低く経時変化も始めは著しいが次第に一定値に落ち着く傾向を示す。

(3) 誘電履歴曲線の観察

岡崎氏の実験では分極直後ではそれほど $D-E$ 履歴曲線の非対称性がなく 65°C 0.5 時間枯化してのち始めて非対称性があらわれ、この原因として $-P_2$ の存在を挙げている。

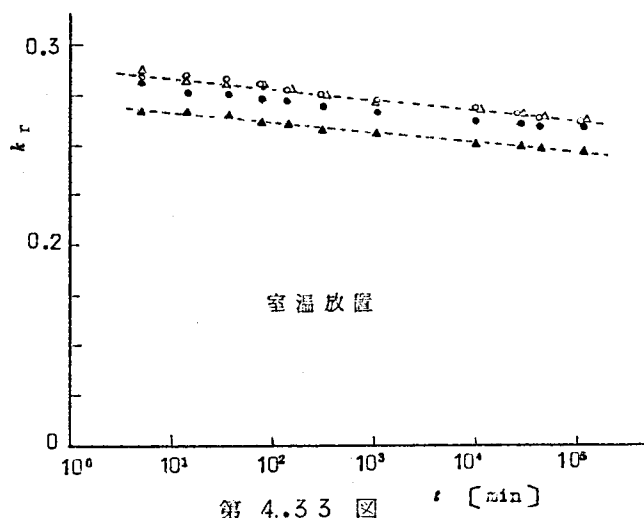
同様の実験を BaTiO_3 96% - CaTiO_3 4% の試料で行ったところ分極電圧を取り去って 5 分後に観察したところすでに非対称があらわれており、その後ほとんどその履歴曲線の形は変わらない。*

(4) ガルバノメータによる

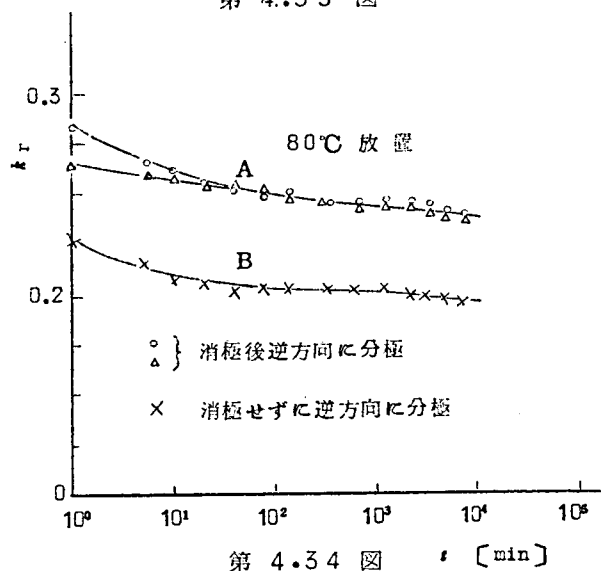
— P_2 の直接観察

— P_2 が若し存在するとするとキュリー温度以上に加熱してもなかなか消失しないので、試料をキュリー温度以上に加熱し、それ以下に冷却するとき両電極間に出入する電荷をしらべると $-P_2$ の存在を確かめることができる。

BaTiO_3 96% - CaTiO_3 4% 試料では $-P_2$ の存在は確認できなかったが、ほぼ純粋な BaTiO_3 のなかには $-P_2$ の存在が確かめられたものもある。その試料では 140



第 4.3 3 図 t [min]



第 4.3 4 図 t [min]

* 第 6 章 2 節 参照

℃に30分以上保持しても室温に冷却すると k_r の値にして10%前後の値を示した。

以上の結果から空間電荷分極はその磁器材料の成分比、添加物の種類、焼成条件等により影響を受けるといえる。とくに CaTiO_3 4% - BaTiO_3 96%磁器は岡崎氏の指摘する - P_2 の空間電荷分極がなくこの点では BaTiO_3 磁器より経時変化の少ない材料である。したがって k_r の経時変化の機構は第4.3.4節で述べたように分極処理により強制的に90°回転させられた分域が時間の経過とともに元の分域配列に戻る現象といえる。

4.5.4 経時変化の反応速度論的考察

W. P. Mason⁽²⁾は BaTiO_3 磁器の経時変化を測定しその活性化エネルギーを H として

$$H = \log_e \left(\frac{t_2}{t_1} \right) \cdot \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \quad (4.13)$$

なる式から計算し、19 Kcal/mol なる値を得ている。 t_1 と t_2 は T_1 と T_2 なる絶対温度で所要の変化をする時間を示し、 R はガス定数である。(4.13)式はある現象の反応速度が温度の関数で

$$\frac{1}{t'} = B e^{-\frac{H}{RT}} \quad (4.14)$$

としてあらわされる場合に得られるものである。 B は比例定数である。いま第4.3.0図と第4.3.1図の実測結果から H を求めてみると第4.1.0表に示されるように経過時間により異なる H の値が得られる。これは k_r の経時変化をたとえば一種の分域再配列の緩和現象と考えるとその緩和時定数が経過時間とともに変化して大きくなることをあらわしている。数式で具体的にあらわすと

$$k_r = k_0 - k_1 e^{-t'/\tau} \quad (4.15)$$

のような形で変化する。しかし t' が一定値ではなく経過時間とともに変化する現象でいい方をかえるとある範囲に分布した t' をもった系の現象と考えられる。

外部から直流電界を加えて磁器を分極するときの現象をあらわす式として(4.9)式を導

$$\text{いた。} \quad k_r = k_0 (1 - K e^{-t/\tau}) \quad (4.16)$$

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4.17)$$

K は定数で、 ΔE は分極反転に関する活性化エネルギーで、外部電界が0のとき0.48 eV

なる値が得られている。

$$\text{いま} \quad \frac{H}{RT} = \frac{\Delta E}{kT} \quad (4.18)$$

とにおいて ΔE を求めるとつぎのようになる。

$$\Delta E = H \frac{k}{R} \quad (4.19)$$

$$R = 8.3 \times 10^7 \quad \text{erg/}^\circ\text{K mol}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \quad \text{erg/}^\circ\text{K}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-12} \quad \text{erg}$$

$$1 \text{ cal} = 4.185 \times 10^7 \quad \text{erg}$$

これらの値を (4.19) 式に代入すると ΔE が求められる。

$$\Delta E = 0.0435 \times H \quad (\text{eV}) \quad (4.20)$$

第4.10表に求められた ΔE の値が記されている。この結果から ΔE はかなり広い範囲にわたって分布していることがわかる。

第 4.10 表

k_r	$T_1 = 25^\circ\text{C}$ t_1	$T_2 = 80^\circ\text{C}$ t_2	H	ΔE
0.358	2.52×10^2 分	10 分	12.3 Kcal/mol	0.535 eV
0.338	5.0×10^3	100	15.0	0.652
0.319	1.26×10^5	1000	18.5	0.804

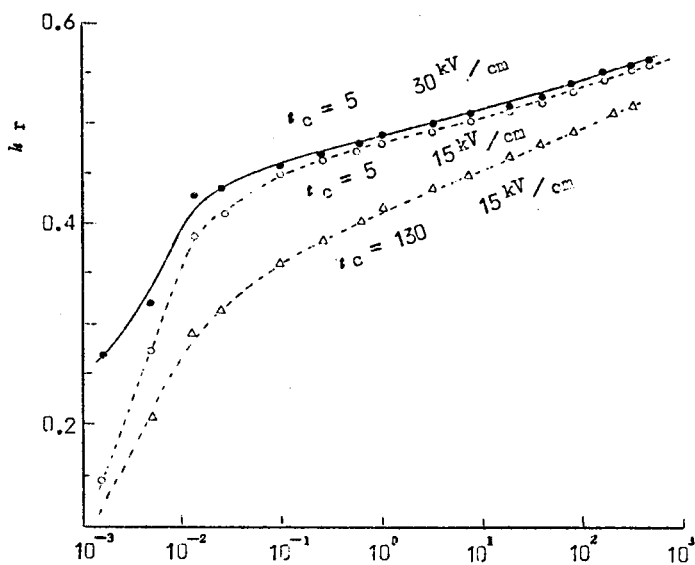
4.6 $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系磁器の分極処理とその経時変化

$\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系磁器 (以下 PZT と略称する) は BaTiO_3 と比べてつぎのような相異がある。

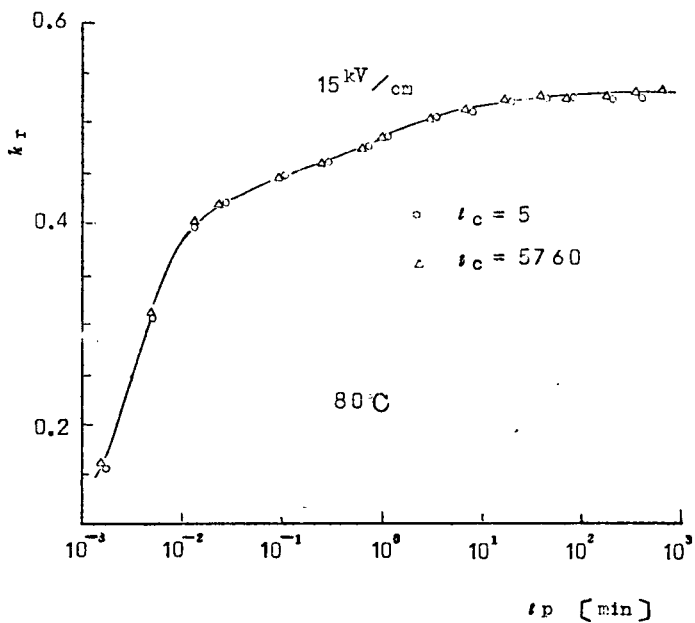
- (1) 抗電力が大きい。
- (2) 自発分極の値も大きい。
- (3) キュリー温度が高い。
- (4) *morphotropic boundary* 近くの成分比を有している。

したがって BaTiO_3 磁器の分極処理と PZT 磁器の分極処理とは同一に取り扱えない。

第4.3.5図と第4.3.6図は室温と80℃において分極処理をしたときの実験結果で $k_r - t_p$



第 4.3.5 図 t_p [min]

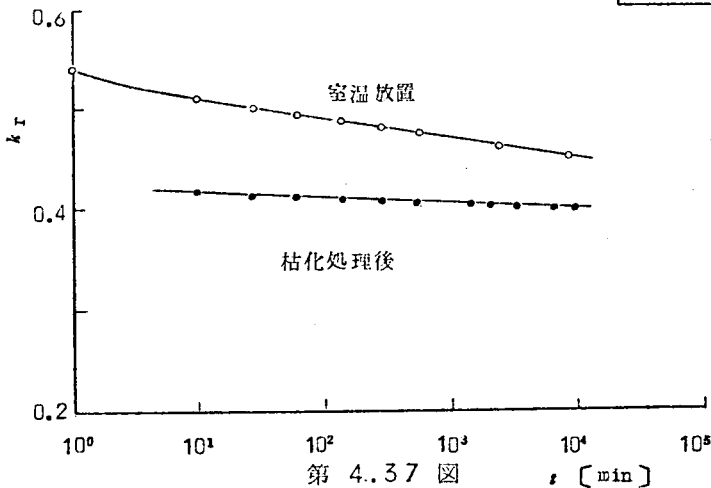


第 4.3.6 図

の関係を示したものである。室温では30 kV/cmの高電界でも実験した範囲内では飽和する傾向を示していないが、80℃ではややこの傾向がみられ k_c の差はほとんどない。これらの実験はBaTiO₃磁器の場合と同様に試料差による誤差を防ぐため1ヶの試料を用いた。たしかにキュリー温度以上にまで加熱すると残留分極はなくなって k_r は0になるが、BaTiO₃の場合と異なり微弱電界で分極するとき、あるいは高電界でも短時間の印加で分極処理をするとき、分極処理をくりかえすと次第に分極され易くなる傾向がある。第4.11表はその一例である。分極処理条件は試料を160℃に10分保ちつぎに250℃のシリコン油中に10分浸しとり出して室温の四塩化炭素中に浸し5分後に2kV/cmの電界で5分間分極処理した。表に示された値は電界をとり去ってから5分後に測定したものである。したがって第4.35図の実験結果も再現性に乏しく二度三度分極処理をくりかえすとくに分極時間の短かいところの k_r は大きくなる。

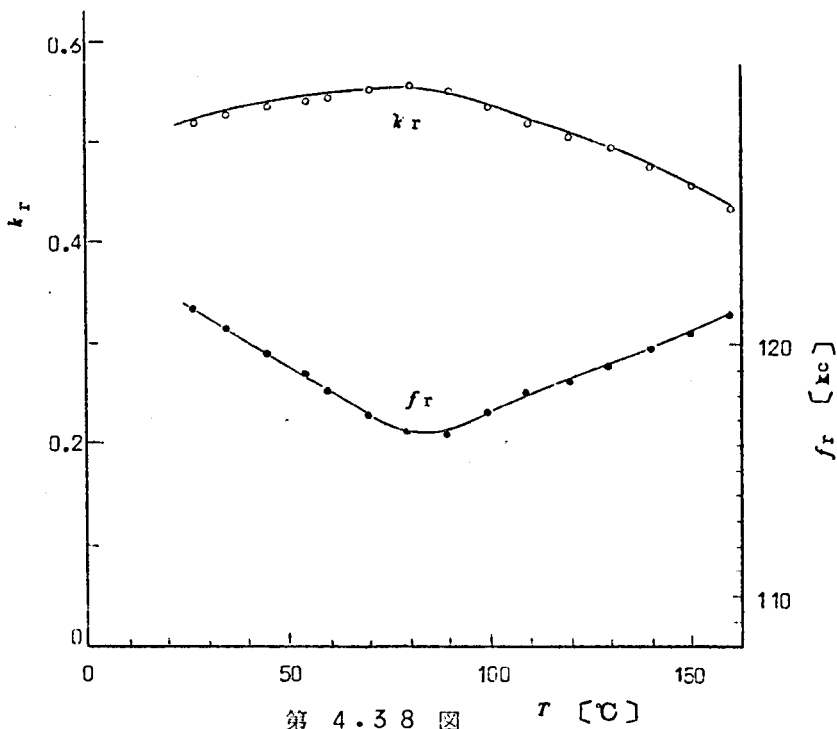
第4.11表

分極処理回数	k_r
I	1 0.3
II	1 1.6
III	1 1.9
IV	1 2.4



第4.37図は経時変化の一例を示したもので、80℃で2時間程枯化処理を施してもなお k_r の値は40%以上あり非常に安定なことがわかる。

第4.38図は実験に用いた試料の k_r と f_r の温度特性を示したものである。



第 4.38 図

4.7 あとがき

本章において得られた結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 一定電圧を加えて磁器を分極処理するときの分極時間 t_p と k との関係を詳しくしらべた。その結果、電界の強さ、分極時間および温度のみの関数ではなく、キュリー温度以上から冷却後の経過時間に依存することを明らかにした。
- (2) この k と t_p との関係を 180℃ 分域 反転のみが起ると考え、第 2 章でのべた空間電荷の振舞を考慮して式をたて、室温と 80℃ における実測結果をほぼ説明できることを示した。
- (3) 誘電余効の現象を積極的に利用した新しい分極方法を開発した。
- (4) 残留分極の経時変化についてくわしく測定した。両電極を開放、あるいは短絡するだけでもかなり経時変化が異なることを指摘し、僅かな直流バイアスを加えても経時変化が著しく軽減できることを示した。
- (5) 枯化処理を施すと、特性は多少低下するがそれ以後の経時変化は著しく改善できることを示した。

(6) 電界冷却法による試料の経時変化が著しい事を示し、新分極法による試料の経時変化は普通の方法の分極法によるものと大差ないことを示した。

(8) 経時変化の実測結果を反応速度論的に整理した結果、経時変化の活性化エネルギーはかなりの範囲にわたって分布していることを明らかにした。

第 2 部

強誘電性磁器の誘電的非直線性とその応用

第 5 章 緒 論

BaTiO_3 を中心とする強誘電体の誘電的非直線性を電子回路素子として使用する試みは古くからあり、多方面にわたって研究されている。⁽²²⁾ 例を挙げると誘電増幅器、周波数変調器、パラメトロン素子、⁽²³⁾ 記憶素子、エレクトロルミネッセンスの輝度制御⁽²⁴⁾あるいはパノラマ受信機⁽²⁵⁾等がある。しかしまだ充分満足できる材料が完成されていないために実用化はほとんど進んでいない。

非直線材料として強誘電体を区別すると BaTiO_3 単結晶と磁器とに分けることができる。前者は矩形履歴曲線をもつので早くからスイッチング素子または記憶素子としての応用が着目せられ、良好な特性をもつ結晶の製法が研究され、現在RemeikaのKF法⁽²⁶⁾がもっとも良い結晶を与えるものとされている。しかしスイッチング時間の長いことや疲労現象があるなどのために当初ほど期待がもてなくなり、記憶素子材料としてはその後に見出されたGASHや硫酸グリシンなどに注意が向けられている。 BaTiO_3 磁器やこれに類似の結晶を含む固溶体磁器には矩形状の履歴曲線を求めることはできないが、特性の揃ったものを多量につくる事が容易であるから実用性がある。

非直線材料に要求される特性はつぎのようなものである。

- (1) 誘電率の印加電圧依存性が大きいこと
- (2) 誘電率の温度依存性が小さいこと
- (3) 誘電率の印加電圧による変化が可逆的であること
- (4) 経時変化が小さいこと

(1)の要求は結晶の変態点付近の温度における誘電的性質を利用することが望まれる。さらに実用上試料の厚みが薄いことが要求される。(2)の項目は結晶の変態点付近における使用を避けることを要求するもので(1)の条件とは相容れない。しかし(1)の条件はこの種の目的には絶対的なものであるので変態点付近における温度依存性を平坦にすることが要請される。このためには通常二成分系あるいは三成分系からなる固溶体が利用されあわせて使用温度付近に結晶の変態点をもってくるように配慮される。強誘電性を示す温度領域では分岐の反転や回転が非可逆的であるので、(3)の項目は満たされない。したがって主としてキュリー温度付近およびそれ以上の常誘電性の領域における特性が利用される。キュリー温度以上では強誘電性を失うので第1部においてのべたような誘電余効の現象もなく経時変化も小さい。

キュリー温度付近の非直線性は比較的簡単な関数で近似される。実験とかなり良く一致する

ものに双曲線関数を用いたものがある。⁽²⁷⁾

$$E = \alpha \sinh(\beta D) \quad (5.1)$$

ここに α と β は温度のみに依存する材料定数である。微弱電界では電界 E と電気変位 D は比例しその比例定数が ϵ_0 に等しいから

$$\alpha\beta = \frac{1}{\epsilon_0} \quad (5.2)$$

であり、また可逆誘電率 ϵ_r は $D-E$ 曲線の傾斜で与えられるから

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_0} \cosh(\beta D) \quad (5.3)$$

となる。(5.1) と (5.3) とから D を消去すると

$$\frac{\epsilon_r}{\epsilon_0} = (1 + \beta^2 \epsilon_0^2 E^2)^{-1/2} \quad (5.4)$$

となるが、いま ϵ_r が ϵ_0 の半分に等しくなる電圧を $E_{1/2}$ と定義すると

$$\beta \epsilon_0 E_{1/2} = \sqrt{3} \quad (5.5)$$

が得られ (5.4) 式は

$$\frac{\epsilon_r}{\epsilon_0} = \left(1 + 3 \frac{E^2}{E_{1/2}^2}\right)^{-1/2} \quad (5.6)$$

となる。 α と β の代りに ϵ_0 と $E_{1/2}$ を材料定数と考えた方が実用上便利である。

つぎに $\epsilon-E$ 曲線の傾斜を求めると

$$\frac{d\epsilon_r}{dE} = -3\epsilon_0 \frac{E}{E_{1/2}^2} \left(1 + 3 \frac{E^2}{E_{1/2}^2}\right)^{-3/2} \quad (5.7)$$

したがって曲線の傾斜の割合は

$$\frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dE} = -3 \frac{E}{E_{1/2}^2} \left(1 + 3 \frac{E^2}{E_{1/2}^2}\right)^{-1} \quad (5.8)$$

となる。(5.7)式の極大値は

$$\left(\frac{d\varepsilon_r}{dE}\right)_{\max} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0}{E_{1/2}} \quad (5.9)$$

またそのときのバイアス電圧および $\varepsilon_r/\varepsilon_0$ の値はそれぞれ

$$(E) \frac{d\varepsilon_r}{dE} = \max = \frac{E_{1/2}}{\sqrt{6}} \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0}\right) \frac{d\varepsilon_r}{dE} = \max = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0.816 \quad (5.11)$$

で与えられる。(5.8)式の極大値は

$$\left(\frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dE}\right)_{\max} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{E_{1/2}} \quad (5.12)$$

またそのときのバイアス電圧および $\varepsilon_r/\varepsilon_0$ の値はそれぞれ

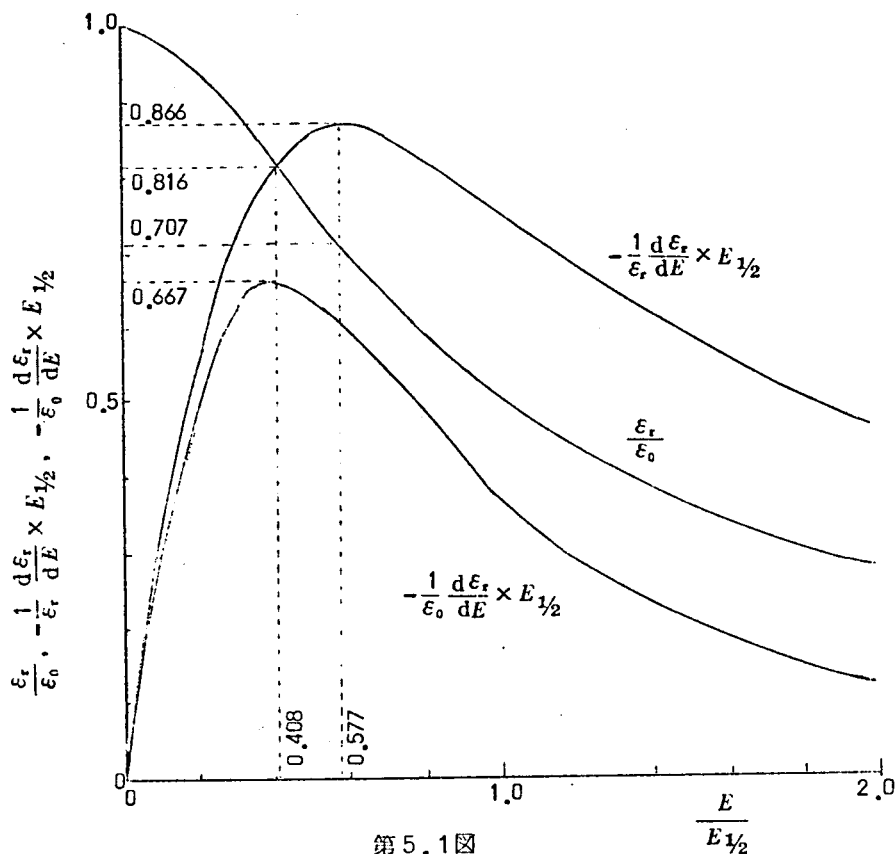
$$(E) \frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dE} = \max = \frac{E_{1/2}}{\sqrt{3}}$$

$$\left(\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0}\right) \frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dE} = \max = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707 \quad (5.13)$$

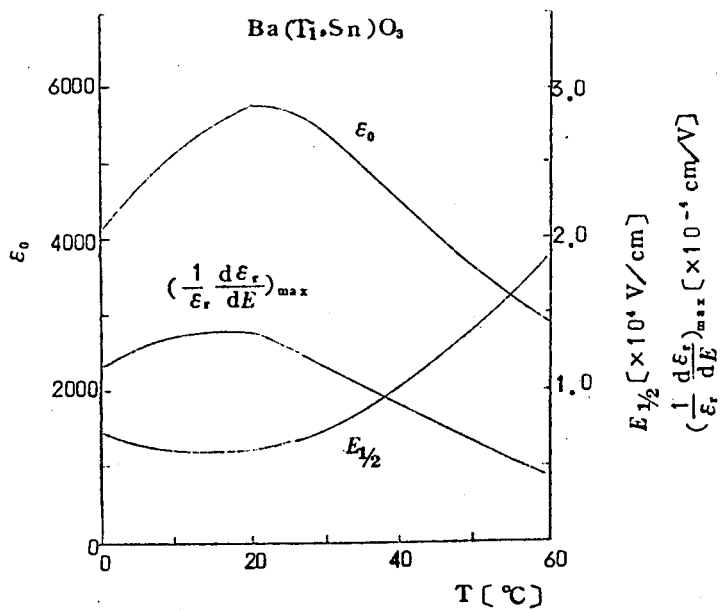
で与えられる。第5.1図は $\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0}$, $\frac{d\varepsilon_r}{dE}$, $\frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dE}$ 等を $\frac{E}{E_{1/2}}$ の関数として図示したもので、第5.2図は $E_{1/2}$ および $\left(\frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dE}\right)_{\max}$ の温度特性である。

実際のキャパシタを扱う場合にはキャパシタに加えられる電圧 V と容量 C について記述する方が便利であるがこの場合上記の関係式において ε_r を C に、 ε_0 を C_0 に、 E を V に、 $E_{1/2}$ を $V_{1/2}$ に書きかえるとそのまま用いることができる。

キャパシタの誘電体損失は一般にバイアス電圧の増加とともに減少し交流の振幅とともに増加する傾向にあるが、その特性は材質その他によりまちまちであって実測によりこれを求めるしか方法がない。



第 5.1 图



第 5.2 图

第2部においては非直線材料としてのBaTiO₃系磁器の製法とその応用に関する研究についてのべる。

第 6 章 誘電的非直線性に及ぼす誘電余効の影響

6.1 ま え が き

第1部において誘電余効の現象を述べたが、これによると試料をキュリー温度以上に加熱して冷却してきた直後や、高電界を加えた直後あるいは室温に長時間放置したあとなどでは磁器内部の分域配列や空間電荷分極が異なる。いま BaTiO_3 系磁器に外部電界を加えたときの誘電的非直線性について着目するとキュリー温度以下では試料の前歴によりその特性はかなり異なり、また外部電界を加えたための誘電余効も生じて複雑な性質を示す。したがって非直線素子として使用する場合はキュリー温度付近あるいはそれ以上の温度で使うことが望ましい。

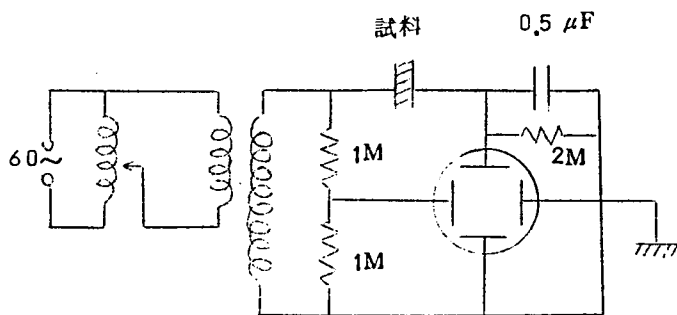
本章では誘電履歴曲線と容量の直流電圧特性について誘電余効の影響についてしらべた結果についてのべる。

6.2 誘電履歴曲線に及ぼす誘電余効の影響^{(A11)(A12)}

6.2.1 誘電余効と履歴曲線

誘電履歴曲線を観察するために第6.1図に示されるような良く知られた回路を用いた。^(A)用いた試料は BaTiO_3 96% - CaTiO_3 4% の固溶体磁器である。

まず試料を 140°C に加熱し、室温に冷却してからの放置時間 t_0 と履歴曲線との関係を求めた。1ヶの試料でこの実験を行なうと、履歴曲線を画かしたあとで残留分極を生じ、履歴曲線が非対称になったりする恐れがあるので、つぎのような方法を採用した。試料を10ヶ程用意して、どれも同じような履歴曲線を画くことを確認してからキュリー温度以上に加熱し、冷却して放置し、適当な t_0 時間経過することに任意の1ヶの試料について履歴曲線を画かせた。



第6.1図

その結果が第6.2図に示される。 t_c の短時間の間は正常な履歴曲線を示すが、24~48時間経過するとかなりプロペラ型の履歴曲線に移行することがわかる。第2章に述べた容量の測定で誘電余効の現象を御測すると、24時間経過ではほとんど一定値に落ち着いていた。この相異は微弱電界による測定と高電界による測定の差にもとづくものと考えられる。

つぎにプロペラ型履歴曲線の原因について考察する。

外部電界の印加により得られる誘電履歴曲線は微結晶内に存在する分域の反転により生ずる。この模様を1次元的な模型であらわすと第6.3図(a)に示される。すなわち1つの分域内の分極は互に180°異なる2つの向きをとり得るので、ポテンシャル最小の点が2つあり、その間にポテンシャルの極大点が存在している。この山の高さが抗電力(E_c)に関係する。第6.3図(a)の場合は左右対称の矩形状の履歴曲線を画く。

いま室温の状態に強誘電性磁器を充分長時間放置しておくこと第1部において述べたように、たとえば微結晶粒間に存在する常誘電物質内の空間電荷の移動等により分域配列が安定化する。この模様を模型的にあらわすと第6.3図(b)のようになる。したがって外部電界を加える前に存在した分極方向が安定化され、ポテンシャル分布の形が非対称になり履歴曲線は同図(b)に示されるような形になる。磁器は微結晶の集合で分極軸方向も全く等方的に分布しているので、履歴曲線は第6.2図に示されるようなプロペラ型の履歴曲線になると考えられる。

さらに分極処理を行なった試料では第6.3図(c)に示されるような模型で、左右非対称な履歴曲線が予想されるが、後述するように実験的にも確かめられた。第6.3図(d)は分極処理を行なった後において強く安定化されていない分域の存在するときの模様を示したもので、これについても後に示す実験により確かめられている。

6.2.2 交流高電界を長時間加えたときの履歴曲線

プロペラ型の履歴曲線を画く試料に10 kV/cmの交流電界を加えると履歴曲線は次第に正常な形に移行する。その模様が第6.4図に示されている。この原因は第4章で述べたように交流高電界のために試料が加熱され温度が上昇したためで、第4.6図に示した80°Cにおける分極処理に関する測定値からもわかるように、このような高温になると t_c の差がほとんどなくなり、履歴曲線も正常な形となる。

第6.5図は10 kV/cmの交流電界を1分間だけ加えて切っただけから、履歴曲線が次第にプロペラ型に移行する模様を示したもので、1~2時間でもとの曲線に復帰することがわかる。なお履歴曲線の観測には約1秒間交流電界を加え $\frac{1}{8}$ 秒のシャッター速度で写真を撮った。

誘電余効と履歴曲線



室温長時間放置

試料の履歴曲線

この試料を 140°C

30分加熱し室温に

冷却する



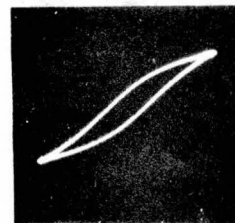
(1) 3分後



(2) 10分後



(3) 30分後



(4) 90分後



(5) 3時間後



(6) 6時間後



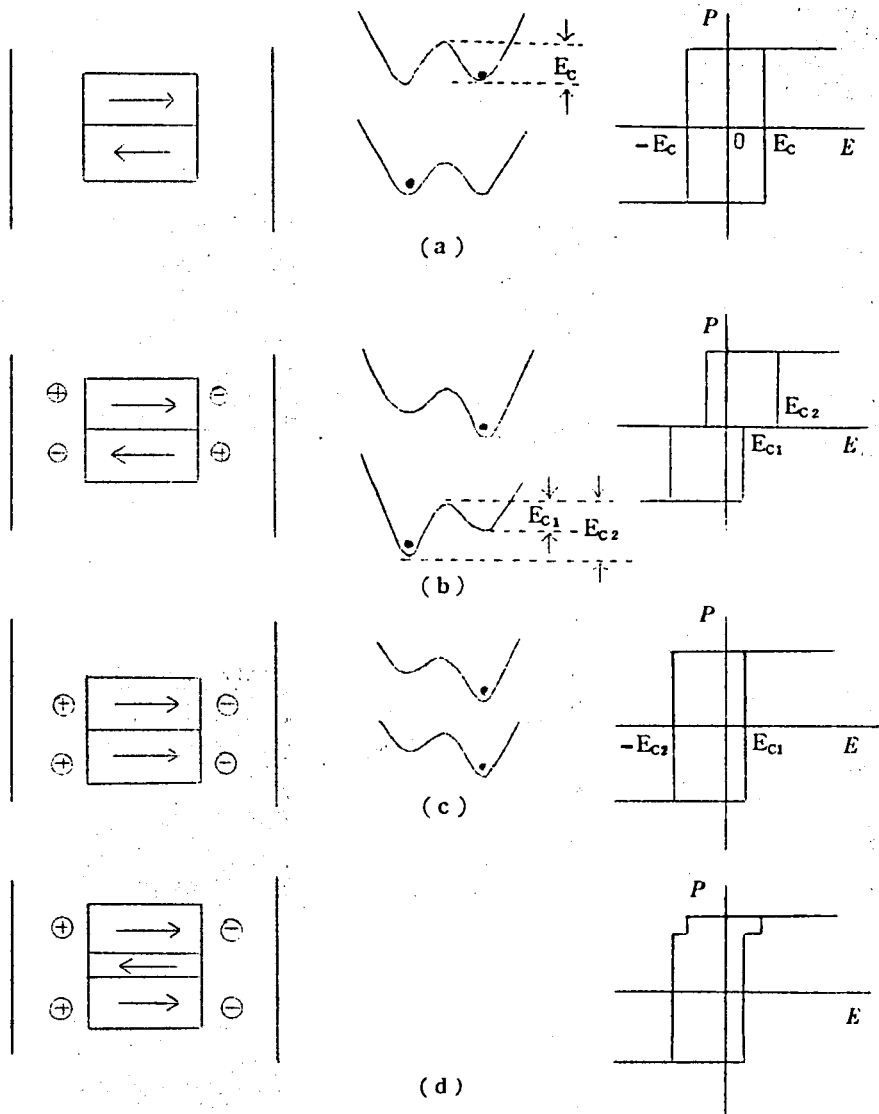
(7) 15時間後



(8) 24時間後

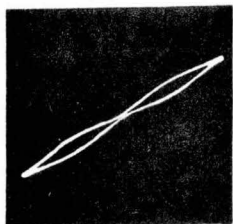


(9) 48時間

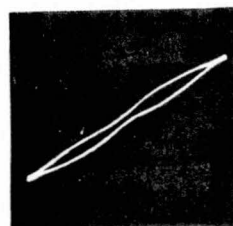


第6.3图

$$V_{ac} = 10 \text{ kV/cm}$$



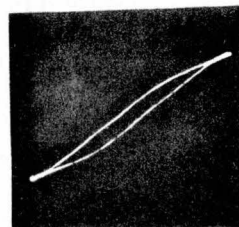
(1) 印加直後



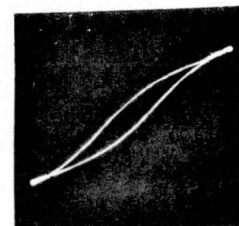
(2) 5 秒後



(3) 10 秒後



(4) 15 秒後



(5) 30 秒後



(6) 60 秒後

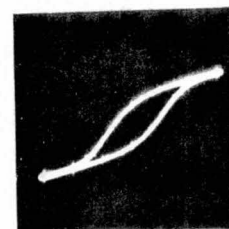
$$V_{ac} = 10 \text{ kV/cm}$$



(1) 印加直後



(2) 1 分後



(3) 3 分後



(4) 10 分後

$V_{ac} = 10 \text{ kV/cm}$ 1分 EP加



(1) 電界除去直後



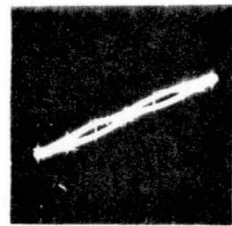
(4) 30分後



(2) 3分後



(5) 60分後



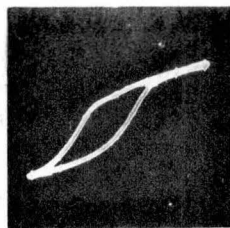
(3) 10分後



(6) 120分後

第6.5図

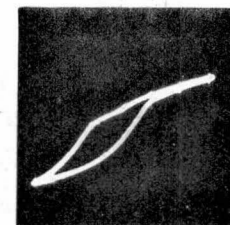
$V_{ac} = 10 \text{ kV/cm}$ 10分 EP加



(1) 0.5分後



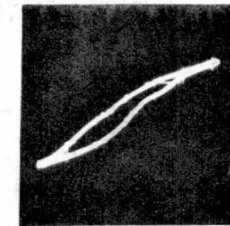
(4) 30分後



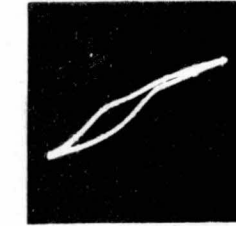
(2) 3分後



(5) 60分後



(3) 10分後



(6) 120分後

第6.6図

$$V_{dc} = 5 \text{ kV/cm} \quad 1 \text{ 分 } \mu\text{m}$$

$$V_{dc} = 10 \text{ kV/cm} \quad 1 \text{ 分 } \mu\text{m}$$

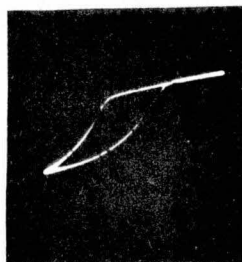
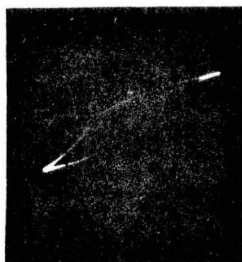
$$V_{dc} = 20 \text{ kV/cm} \quad 1 \text{ 分 } \mu\text{m}$$

$$t_c = 5 \text{ 分}$$

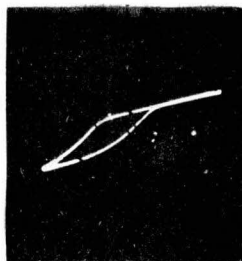


1
2
3
4

$$t_c = 60 \text{ 分}$$



$$t_c > 10^4 \text{ 分}$$



第6.6図は10 kV/cmを10分間加えて電界を切ったあとの模様を示したものである。試料の温度もかなり上昇しているため、交流電界を切るときに存在している電界の方向に容易に分極され履歴曲線は非対称になる。図からも分るように非対称な曲線ではあるが次第にプロペラ型になってゆくことがわかる。

6.2.3 直流高電界を加えたときの非対称履歴曲線

第6.7図は t_c の異なる試料に直流高電界を加えた直後の履歴曲線を示したものである。同図(a)は5 kV/cm 1分間印加後に観察した曲線で $t_c = 5$ 分では典型的な非対称を示している。 $t_c = 60$ 分および $t_c > 10^4$ 分になるにしたがい、非対称性は少なくなりプロペラ型の履歴曲線の形が残っている。なお履歴曲線を画かすための交流電界は実効値で10 kV/cmである。

同図(b)と(c)はそれぞれ10 kV/cmと20 kV/cmの直流電界を1分間印加した直後の履歴曲線で、ほぼ同じような非対称な曲線を示している。詳しく検討すると $t_c > 10^4$ の試料では他のものに比べて残留分極の大きさが小さいようである。

第6.8図は直流電界20 kV/cmを1時間加えて分極処理したのちの履歴曲線の経時変化を示したものである。直流電界を切って3分後にはすでに非対称な履歴曲線を示し、時間の経過とともにその曲線の形が不完全ながら次第にプロペラ型に移行してゆくことがわかる。すなわち全体としては一方に残留分極が残っており、履歴曲線もその方向にバイアスされた形を示している。しかし時間の経過と共に一方向に分極されていた分域のうち一部分が逆方向に反転するためプロペラ型の履歴曲線に近づき k_r の減少をもたらすものと考えている。

6.2.4 誘電履歴曲線の温度特性

第6.9図は誘電履歴曲線の温度特性を示したものである。同図(a)は一週間以上室温で放置してあった試料についての、(b)は急冷処理を施した試料についての履歴曲線を示したものである。急冷処理は試料を1200℃に加熱し、その温度の電気炉中から室温の空気中に取り出したもので、そのあと銀電極焼付けのため試料を700℃まで一度加熱している。上記の測定は電極焼付け後一週間以上室温に放置しておいてから行なった。

温度特性はまず室温から-50℃の低温に下げ、つぎに150℃の高温まで加熱し、ふたたび室温にまで冷却した。第6.9図に示される結果からつぎの事がいえる。

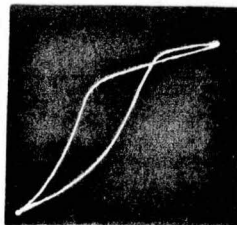
(1) 急冷処理を施さない試料は室温で長時間放置しておくでプロペラ型の履歴曲線を画くが、

急冷試料ではプロペラ型ではない。室温でさらに数ヶ月放置したあとでも同じような曲

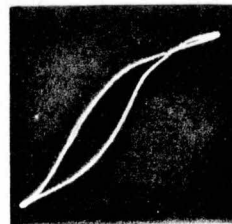
$V_{dc} = 20 \text{ kV/cm}$ 60分印加



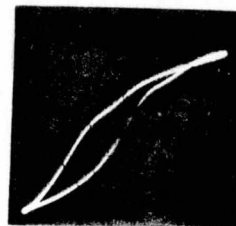
分極処理前



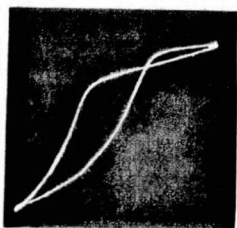
(1) 3分後



(4) 20分後



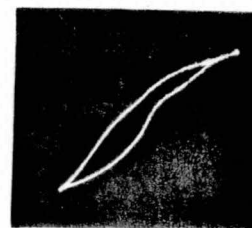
(7) 2時間後



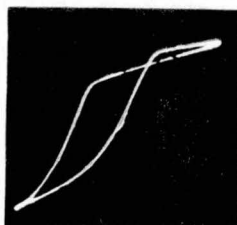
(2) 5分後



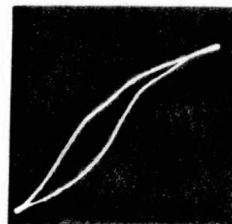
(5) 70分後



(8) 3時間後



(3) 10分後

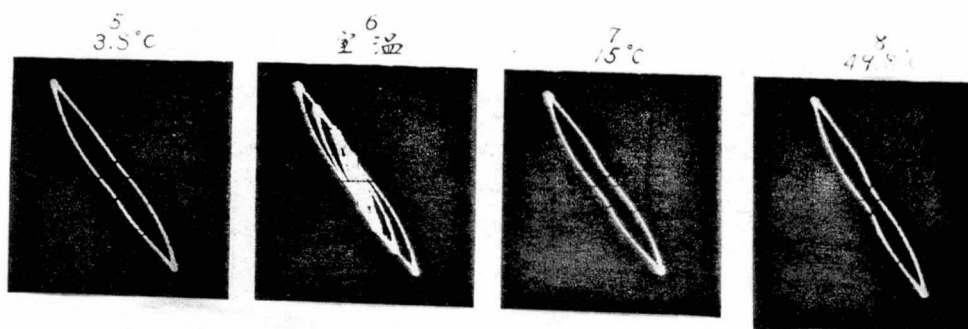


(6) 50分後

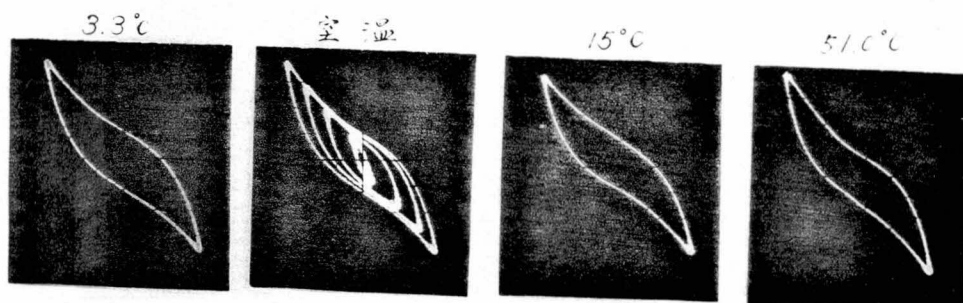


(9) 19時間後

第6.8.4

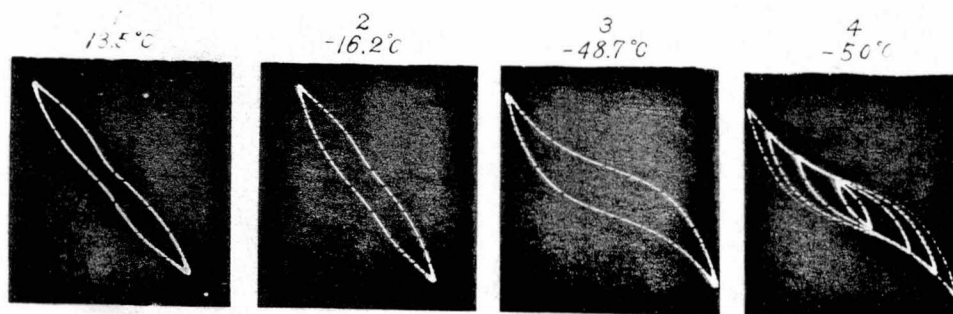


(a)

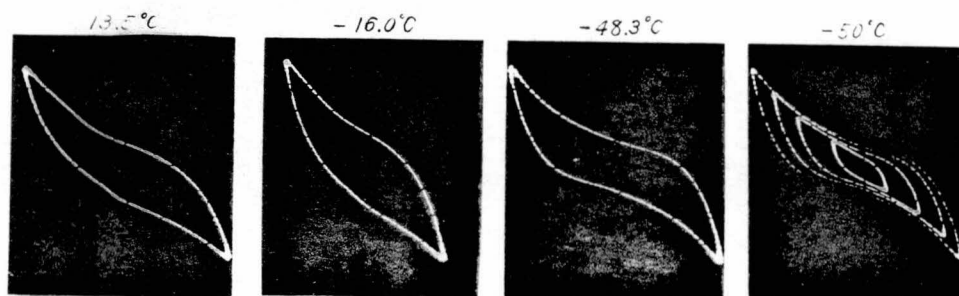


(b)

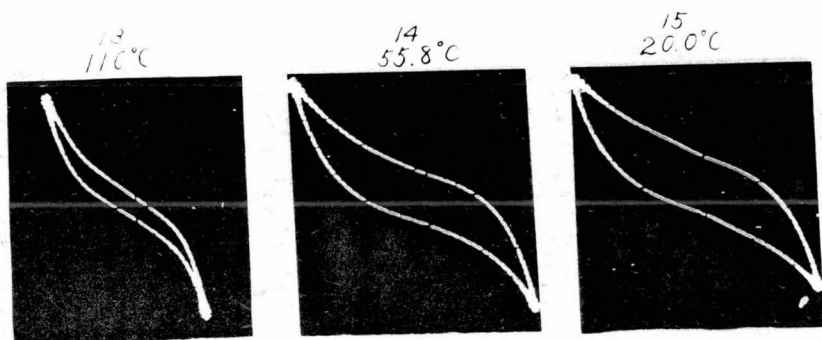
第6.9图(1)



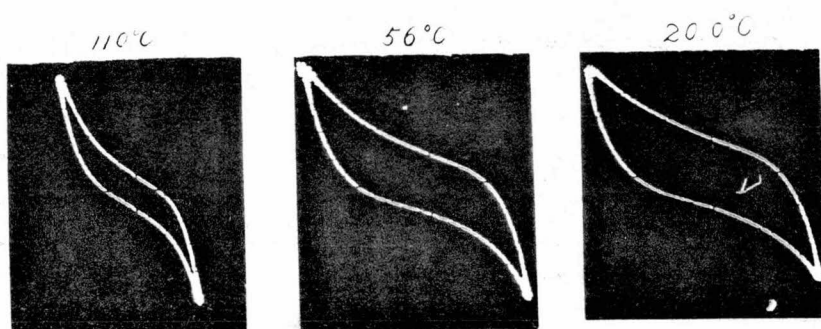
(a)



(b)

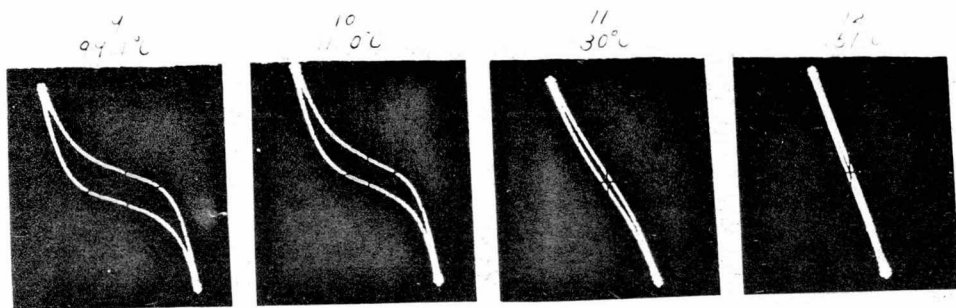


(a)

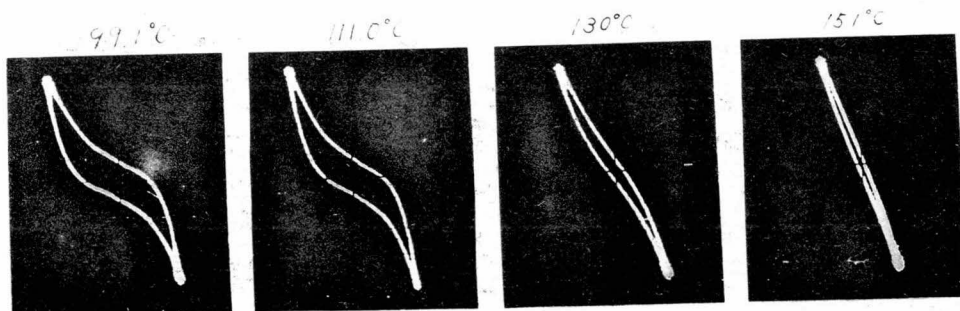


(b)

第 6.9 章 (2)



(a)



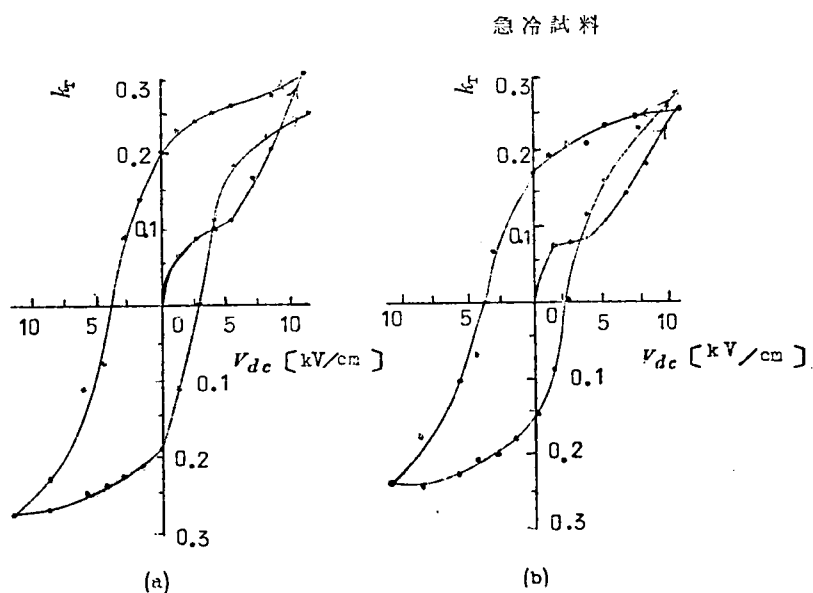
(b)

線を書くことが確認された。

- (2) 室温でプロペラ型の履歴曲線を示す試料は低温に冷却して変態点を過ぎる付近から正常な履歴曲線を書く。しかし加熱してふたたびもとの結晶系に戻ると、もとのプロペラ型の履歴曲線となる。

この現象はつぎのように説明できる。低温の変態点を通過すると結晶系が変って自発分極の向きが変わる。したがって誘電余効の現象が生ずるが、低温のためにその緩和時間は非常に長く僅かな時間では終了しない。すなわち分域配列も安定化せず履歴曲線は正常型を示すが、加熱して変態点を過ぎるともとの安定な分域配列の状態に容易に戻ることができる。第2章や第4章の結果と一致する。

- (3) 上述の試料をキュリー温度近くまで加熱するとふたたび正常な履歴曲線を書くようになり、一度キュリー温度以上に加熱して室温にまで冷却してきてもすぐにはプロペラ型の履歴曲線を示さない。しかし急冷試料ではそのような著しい変化は認められない。
- (4) 写真4 および6からもはっきりわかるように徐冷した試料の履歴曲線はなだらかな形をしているが、急冷試料のそれは矩形に近い形状を示している。また急冷試料の抗電力 E_c は徐冷試料のそれより大きいことがわかる。



第6.10図

急冷試料の内部にはかなりの歪が存在していて、この歪を緩和するために分域の内部には180°壁の他に、数多くの90°壁が存在して分域は細かく分れており、分域の反転や回転を妨げているため見掛け上 k_r が大きくなり、分域配列はこの歪のために固定化されていると考えられる。急冷試料の内部の分域が外部電界に対して動きにくいことは、外部電界と k_r との関係からも想像できる。その一例が第6.10図に示される。同じ電界強度で同じ時間分極処理を行なっても得られる k_r の値は急冷試料の方が小さい。したがって圧電材料の製法には試料焼成時の冷却速度には注意を払う必要がある。

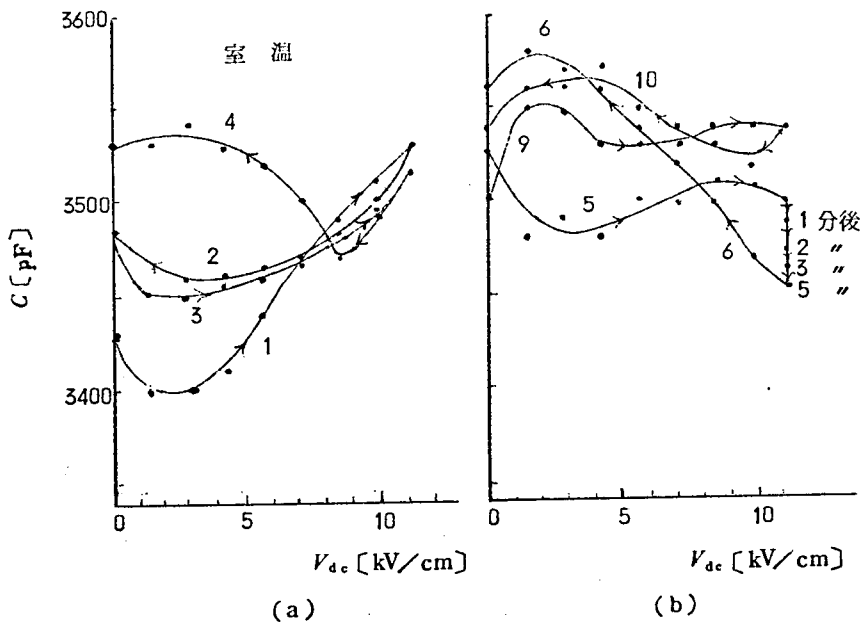
6.3 容量の直流電圧特性に及ぼす誘電余効の影響 (A3)

6.3.1 BaTiO₃磁器の特性

これについては第2章ですでにふれたが、非直線材料として使用する場合にはつぎのような都合がある。

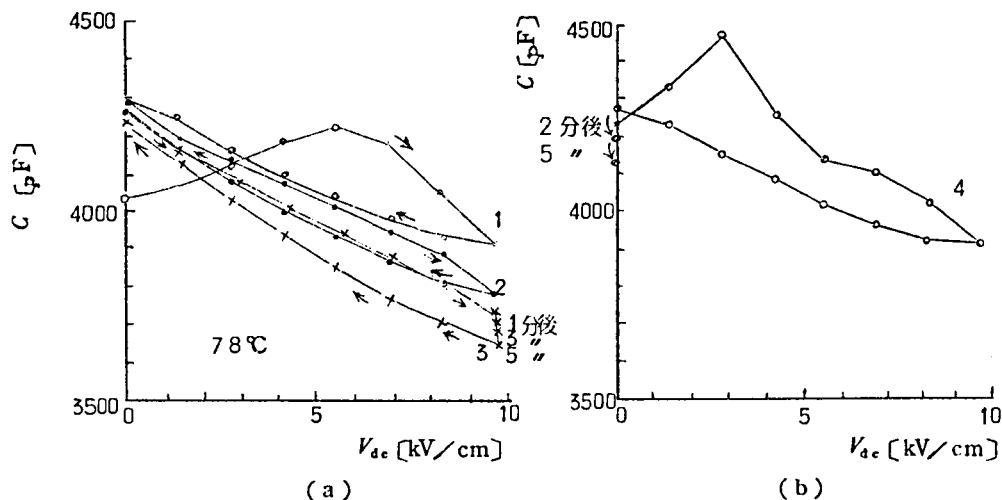
- (1) 容量の直流電圧特性はその試料の前歴によって変る。
- (2) 電圧印加に対して履歴特性を示す。

第6.11図は長時間室温に放置した試料について容量の直流電圧特性の一例を示したもので、



第6.11図
— 88 —

かなり複雑な変化をすることがわかる。第6.12図は 78°C における特性で、同図 (a) は同じ方向に何回も電圧を印加した場合、同図 (b) は逆方向に電界を加えたときである。



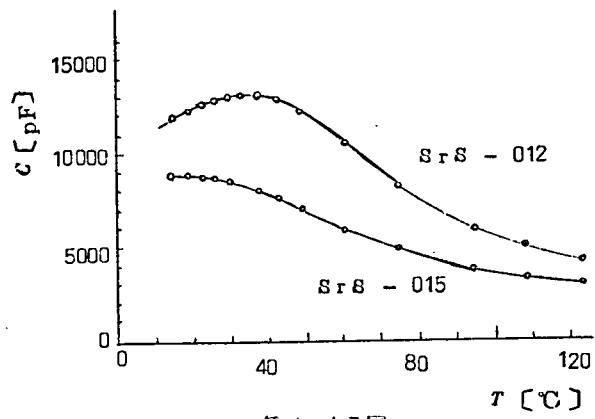
第6.12図

6.3.2 $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ 系磁器の特性

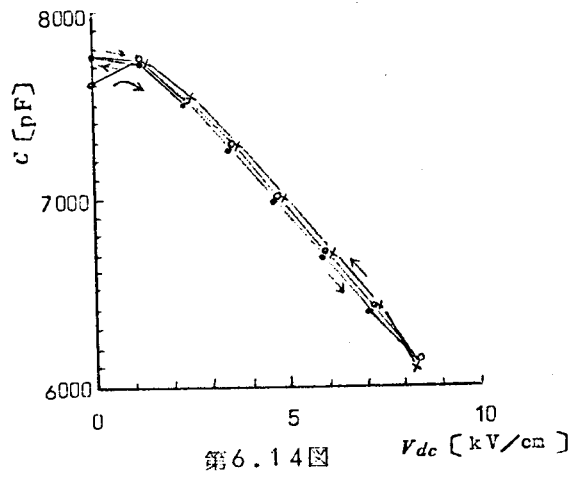
すでにのべたように誘電余効の現象もキュリー温度付近ではほとんど観測されないほど小さくなる。したがってその温度付近における容量の直流電圧特性は前節でのべたような誘電余効の影響を受けない。後述するように BaTiO_3 に BaSnO_3 を固溶させるとキュリー温度が室温付近に下り、しかもキュリー温度付近の誘電率の温度依存性が BaTiO_3 に比べてゆるやかになるので非直線材料として有用である。

いま 40°C 付近にキュリー温度をもつ試料 (SrS-012) と 15°C 付近にキュリー温度をもつ試料 (SrS-015) を用意した。これらの試料の温度特性が第6.13図に示されている。第6.14図は試料 SrS-015 の容量の直流電圧特性を示したもので、測定温度を一定に保つと非常に再現性の良い測定値が得られる。第6.15図は試料 SrS-012 の容量の直流電圧特性を示したもので、SrS-015 と比べてキュリー温度より僅か低い温度で測定しているために多少の履歴が存在する。

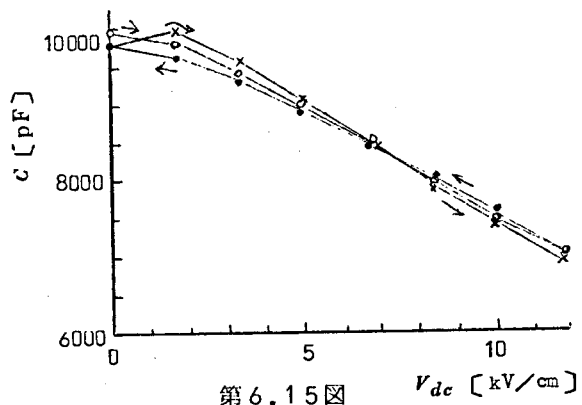
以上の結果から非直線素子として BaTiO_3 系磁器を使用する場合、キュリー温度付近あるいはそれ以上の温度で使用するときには誘電余効の影響はあまりないといえる。



第 6.13 図



第 6.14 図



第 6.15 図

6.4 あ と が き

本章に述べた研究結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) キュリー温度以上に加熱した試料の履歴曲線は室温に放置しておくで正常な型からプロペラ型に移行する。これは誘電余効の現象でプロペラ型の履歴曲線は分域配列の安定化と関連があり、空間電荷の振舞等で説明できる。
- (2) キュリー温度近くの高温では空間電荷の移動も大きくなり、履歴曲線はプロペラ型から正常になる。
- (3) 低温の変態点を通過すると誘電余効の現象を生じ、プロペラ型から正常な型の履歴曲線に移行するが、その温度における分域配列の安定化の時定数が大きいので、そのまま加熱して室温に戻すと、すぐにふたたびプロペラ型の履歴曲線になる。
- (4) 急冷処理を施した試料は内部歪がかなり存在するためプロペラ型の履歴曲線を描かない。また普通の試料に比べて矩形性が著しく E_c も大きい。
- (5) t_c の小さい試料程、僅かな直流電界で非対称の履歴曲線を描く。 10 kV/cm や 20 kV/cm の直流高電界を加えると $t_c > 10^4$ 分の試料でも、 $t_c = 5$ 分の試料とほとんど同じような履歴曲線を描く。
- (6) 充分分極した試料の履歴曲線は時間の経過とともに非対称な履歴曲線ではあるが、僅かにプロペラ型に移行する傾向を示す。
- (7) 非直線素子として使用するときキュリー温度付近あるいはそれ以上で使用するときは誘電余効の影響はあまりないといえる。

第 7 章 強誘電性磁器の誘電的非直線性

7.1 ま え が き

BaTiO₃系磁器は他の物質に比べて非常に高い誘電率を有しているので、発見された当初からこの性質を利用したコンデンサの開発が進み、現在広く実用されている。一方この誘電率が外部電界により著しく変化することも知られていて、早くから周波数変調器や誘電増幅器等に応用する試みがなされているが、いまだに実用された例はないようである。これは材料研究が立ち遅れていることもその一因で、有用な材料が見出された場合には他の磁性材料や半導体材料とともに非直線素子材料として固体エレクトロニクスの重要な分野を担当するものと思われる。

本章においては各種のBaTiO₃系磁器の試作を行ない、誘電的非直線性をしらべた結果について報告する。従来から非直線材料として知られているPbZrO₃-BaZrO₃⁽⁶²⁾系磁器やBaTiO₃-PbSnO₃系磁器⁽⁶³⁾についてはその成分にPbOを含んでいるため、焼成時に鉛の蒸発が起り一般に焼成は困難で再現性ある製造法の確立が望まれている。筆者はアルミナ質二重密閉型るつばを用いて鉛の蒸発をほとんど抑えることができた。さらにBaTiO₃-PbSnO₃系磁器をBaTiO₃-PbTiO₃-BaSnO₃三成分系固溶体とみなして非直線性の大きい材料を開発した。

またBaTiO₃-SrTiO₃-BaSnO₃三成分系固溶体でTiの代りにSnを置換するとキュリー温度は低温側に移動し、低温の変態点が上昇するのである成分比ではキュリー温度付近で誘電率の温度特性の平坦なものが期待される。

つぎにBaTiO₃半導体を用いた障壁容量についてその性質をしらべその非直線性から一般の半導体障壁容量と同一特性を示すことがわかった。非直線素子としてBaTiO₃磁器の薄膜化が望まれているが、BaTiO₃半導体と金属との接触界面に生ずるBaTiO₃薄膜の利用も将来の課題の一つである。

7.2 BaTiO₃磁器の誘電的非直線性

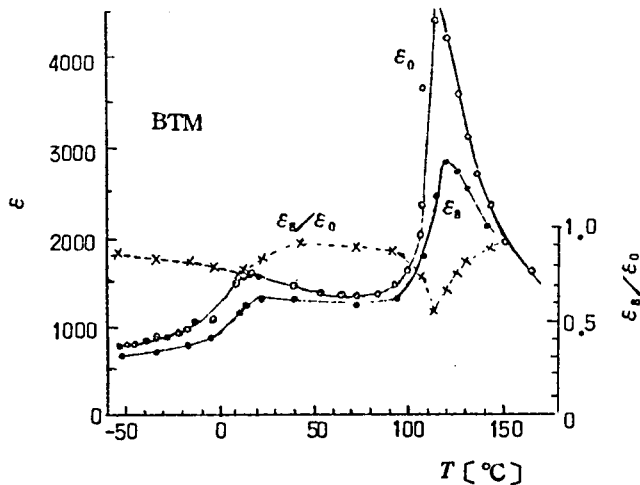
ほぼ純粋なBaTiO₃磁器について誘電的非直線性をしらべた。使用した試料は筆者の試作したものと国産M社製とT社製で、公称成分その他が第7.1表に示されている。

第7.1図は測定結果の一例で、試料BTMについての特性である。 ϵ_0 および ϵ_s はそれぞれ

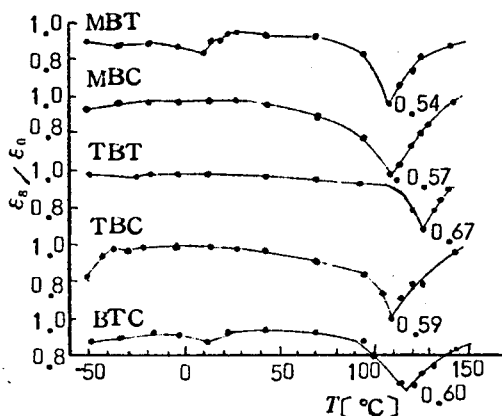
第7.1表 BaTiO₃ 磁器試料

試料番号	主成分	試料寸法	変態温度 (温度上昇時)	備 長
BTC	BaTiO ₃ +2% clay	22.90 ^φ ×0.69 ^{mm}	15 118 ^{°C}	1340 ^{°C} 2hrs 焼成
BTM	BaTiO ₃ +2% MnO ₂	22.75 ^φ ×0.75	13 117	
MBT	BaTiO ₃	30×10×0.98	15 107	M社製
MBC	BaTiO ₃ +4% CaTiO ₃	30×10×1.02	-22 106	
TBT	BaTiO ₃	30×10×1.04	-10 123	T社製
TBC	BaTiO ₃ +4% CaTiO ₃	30×9.85×1.05	-30 109	

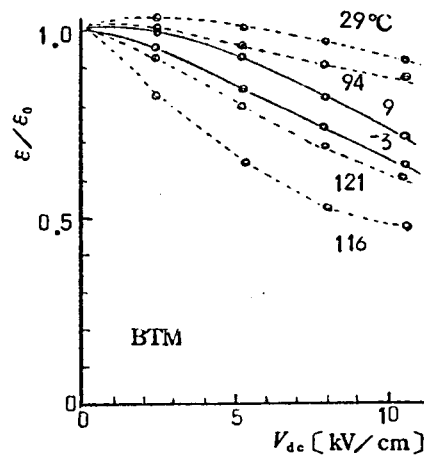
れ0および8 kV/cmの直流電界を印加した場合の誘電率をあらわしている。 ϵ_s/ϵ_0 の値はキュリー温度(117^{°C})付近で最小値(0.55)となり、また第2変態温度(13^{°C})付近でも極小値(0.7~0.8)を示す。他の試料についてもほぼ同ような傾向を示す。第7.2図はこれらの試料について ϵ_s/ϵ_0 のみを示したものである。第7.3図は温度をパラメータにとり直流電界に対する誘電率の変化を示したものであり図中点線はキュリー温度付近における模様を、実線は第2変態温度付近の模様を示したものである。これらの測定結果からいえることは、結晶の転移温度付近で誘電率の直流電圧に対する非直線性が著しくなり、ほぼ純粋なBaTiO₃磁器でもキュリー温度付近ではかなり大きい非直線性を示すということである。



第7.1図



第7.2図



第7.3図

7.3 PbZrO₃ - BaZrO₃系磁器^(A13)

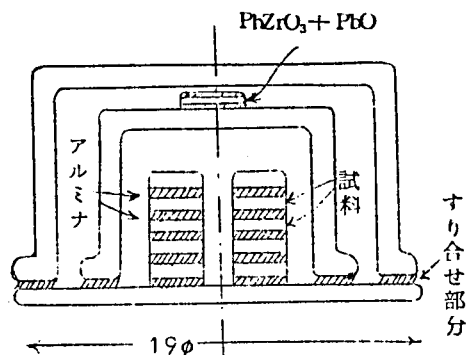
PbZrO₃ - BaZrO₃系磁器のうちPbZrO₃ 65% - BaZrO₃ 35%の前後の固溶体が室温付近で誘電率は最大となり、誘電的非直線性もすぐれていることが知られている。⁽²⁾しかしPbOの含有量が多いため磁器焼成時にPbOの蒸発が著しく、焼成が困難とされている。筆者はPbOの蒸発を防止する二三の方法で焼成を試みたのでその結果について述べる。

7.3.1 製造法

PbOの蒸発をあらかじめ考慮に入れて、PbOの成分を所要の化学成分比より約30%程多く配合して焼成を行なったが、焼成条件すなわち最高温度およびその保持時間によりPbOの蒸発量が異なり、誘電的特性もその都度異なるものが得られた。そこでPbOの蒸発を防止する積極的な方法として特殊構造の二重密閉型アルミナ質のつぼを試作して焼成した。使用した容器の構造寸法は第7.4図に示されている。材質はアルミナ質ですり合せ部分を充分なじませて二重に密閉し、とくに酸化鉛の蒸気によれるるつぼの内外面には酸化トリアの薄層を塗布して酸化鉛に浸されないようにした。また試料の最上部には鉛成分の過剰な試料(PbZrO₃ + PbO 30%)を置いて容器内の蒸気圧を高めるようにした。その結果かなり再現性ある試料を焼成することができた。

原料にはBaCO₃、Pb₃O₄およびZrO₂を用意した。磁器製造に際して原料の配合という点から考えると次の三通りの方法がある。

- (1) 所要の化学成分比に BaCO_3 、 Pb_2O_3 および ZrO_2 を混合して焼成する。
- (2) まづ BaCO_3 と ZrO_2 とを混合、仮焼して BaZrO_3 を作り、それに PbO と ZrO_2 を配合して焼成する。
- (3) BaCO_3 と ZrO_2 および PbO と ZrO_2 とをそれぞれ別々に混合、仮焼して BaZrO_3 と PbZrO_3 を作っておき、これらを混合して所要の成分比の磁器を焼成する。



第 7.4 図

これらの方法のうち (1) は BaCO_3 の分解温度^{*1} がかなり高いため仮焼時に PbO の蒸発をうながすので望ましくない。(3) の方法では PbZrO_3 を作る時に PbO の蒸発^{*2} を少なくすることができると一番良い方法といえる。しかし PbO の蒸発が避けられないときには (2) の方法が最良であろう。 PbO の蒸発量についての監視は焼成前後の重量を測定することにより推定した。1050℃ 程度の焼成温度で仮焼すると PbO の蒸発がほとんどなく PbZrO_3 が得られたので (3) の方法で実験を進めた。しかし第二焼成は 1250℃ ~ 1350℃ で焼成しないと満足な磁器が得られなかったので、 PbO の蒸発を避けることは困難であった。第 7.2 表は焼成温度と試料の重量減を示したものである。

第 7.2 表からわかるように焼成前後の試料の重量減は PbZrO_3 の量が多い組成のものほど、また焼成温度の高いほど大きい。これは当然 PbO の蒸発のためと考えられる。

これまで述べた方法とは別に原料として Pb_2O_3 の代りに PbSO_4 を使用してみた。この PbSO_4 は 1100℃ 付近で PbO と SO_3 に分解し、そのときに化学的に非常に活性な PbO を発生する。⁶⁴ この性質を利用して PbSO_4 と ZrO_2 を混合して焼成すると PbSO_4 の分解と同時に PbZrO_3 の生成が期待され、 PbO の蒸発も少いことが予想される。実験の結果によればたしかに重量減が

- *1 一般の化学書⁽⁶¹⁾ によれば BaCO_3 の分解温度は 1300℃ ~ 1450℃ と記されている。 BaCO_3 と TiO_2 とから BaTiO_3 を作る時大原氏の実験⁽⁶²⁾ によれば 600℃ ~ 700℃ で BaCO_3 が分解しはじめ、1200℃ ではほとんど完全に分解する。
- *2 PbO の溶融点は 888℃ で沸点は 1470℃ である。J.W. Mellor⁽⁶³⁾ によれば一時間加熱したときの PbO の蒸発量は右表のようである。岡崎氏⁽²⁰⁾ の実験によればもつと著しいようである。

温 度	PbO 蒸発量
700℃	0.1%
800	0.2
900	2.0
950	5.0
1000	10.0

第7.2 焼成温度と重量減

試料 番号	組 成		重 量 減 (焼成温度別)					試料に含 まれる PbO
	PbZrO ₃	BaZrO ₃	1250℃	1275℃	1300℃	1325℃	1350℃	
75	75 %	25 %	3.5 %	8.6 %	12.7 %	15.7 %	26.1 %	47.3 %
70	70	30	3.4	5.9	5.8	4.3	15.1	44.6
67.5	67.5	32.5	2.6	4.6	4.8	5.2		43.3
65	65	35	2.5	3.9	4.5	4.5	11.4	41.8
62	62	38	2.1	3.7	2.2	5.5	14.1	40.2

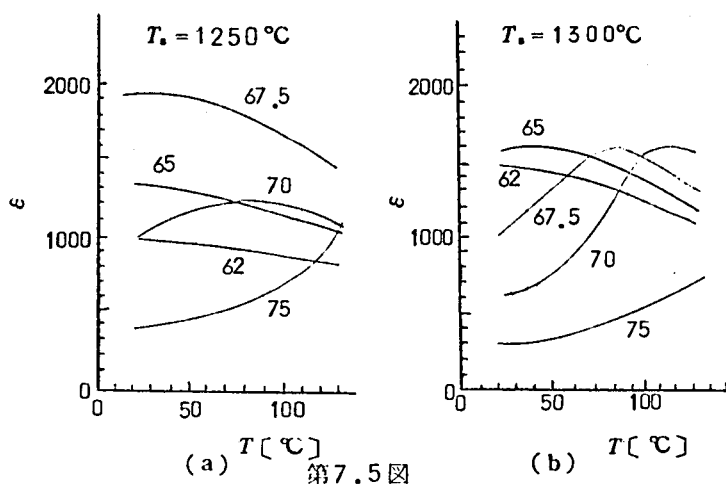
ら推定されるPbOの蒸発量は小さく、良く焼き締った磁器が得られたが、電気的特性が他の方法により焼成したものに比べて悪く、たとえば誘電率の値は1桁程低い値を示し、 $\tan \delta$ の値も大きかった。

7.3.2 誘電的性質

第7.3表は室温における誘電率と $\tan \delta$ の値を焼成温度別に示したものである。焼成温度の低いほど、そしてPbZrO₃の成分が少いほど $\tan \delta$ の値が小さい。第7.5図は1250℃と1300℃で焼成した試料の誘電率の温度特性を示したものである。PbZrO₃-BaZrO₃系磁器ではPbZrO₃の含有量が少なくなるほどキュリー温度が低温に移行することが知られて

第7.3表 焼成温度と誘電率および $\tan \delta$

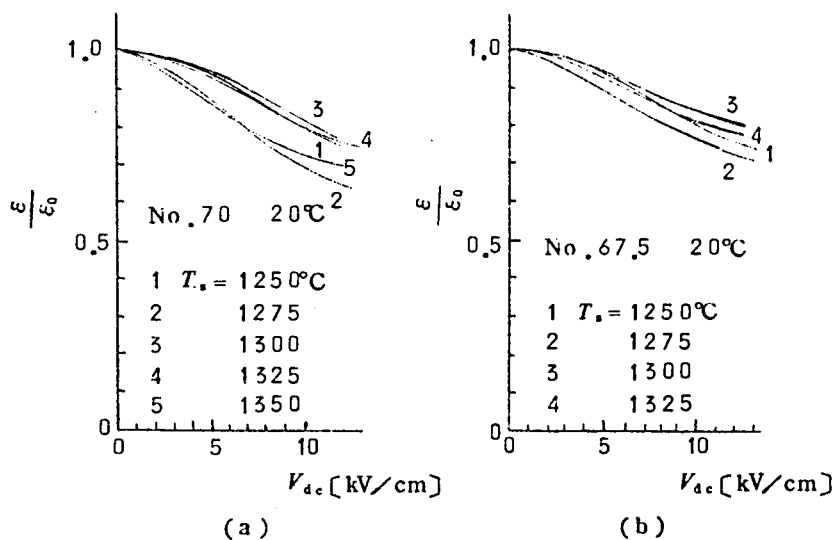
試 料	誘 電 率					$\tan \delta$				
	1250℃	1275℃	1300℃	1325℃	1350℃	1250℃	1275℃	1300℃	1325℃	1350℃
75	383	460	283	495	202	$\times 10^{-4}$ 261	$\times 10^{-4}$ 348	$\times 10^{-4}$ 297	$\times 10^{-4}$ 2700	$\times 10^{-4}$ 447
70	985	1032	580	906	674	195	458	383	2200	280
67.5	1950	1106	972	1128		98	265	345	1400	
65	1352	1125	1552	920	826	38	105	152	732	365
62	980	1064	1468	864	551	29	69	82	770	411



第7.5図

いる。焼成温度が高くなるとPbOの蒸発が増すために、誘電率が極大になる温度が低温にずれていると考えられる。室温における誘電率の電圧特性の一例が第7.6図に示されている。

以上述べたように焼成条件によってPbOの蒸発量が異なり、したがって焼成した磁器の誘電的特性も著しく左右された。とくに使用した原料の ZrO_2 は新日本金属株式会社の試薬一級品であるが、純度がかなり低いいため充分満足な結果は得られなかった。



第7.6図

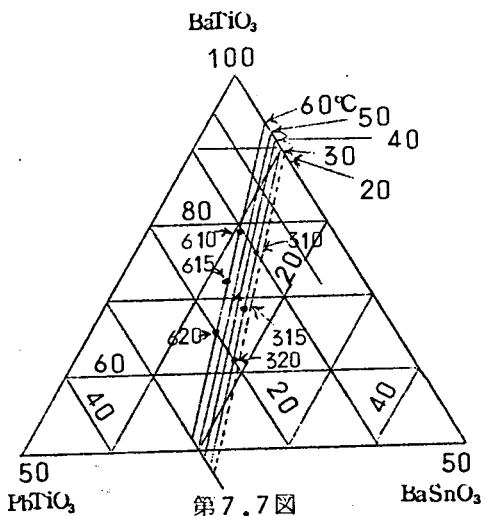
7.4 (Ba, Pb) (Ti, Sn) O₃ 系磁器^(A14)

BaTiO₃-PbSnO₃系磁器は誘電率の直流電圧特性が急峻な材料として知られており⁽³⁰⁾ とくに室温付近においてはBaTiO₃ 85% - PbSnO₃ 15% 付近の成分比の固溶体が非直線性がすぐれていると報告されている。前節で述べたPbZrO₃-BaZrO₃系磁器に比べると、PbOの含有量が少いので磁器焼成時の技術的困難さはかなり軽減される。その後PbSnO₃という結晶の存否が問題とされ、最近ではPbO・SnO₂と記されている。⁽³⁵⁾ 筆者はBaTiO₃-PbSnO₃系磁器をBaTiO₃-BaSnO₃-PbTiO₃ 三成分系磁器と考え材料の試作を進めた。その結果について述べる。

BaTiO₃は約120°Cにキュリー温度を有する強誘電体で、PbTiO₃もまた約495°Cにキュリー温度を有する強誘電体である。BaTiO₃にPbTiO₃を添加して固溶体を作ると、そのキュリー温度はPbTiO₃を1mol%添加することに約3.8°C上昇することが知られている。⁽³⁶⁾ BaSnO₃は室温では常誘電体で、BaTiO₃に添加すると1mol%につき9.25°Cだけキュリー温度を低温側に移行させる。⁽³⁷⁾ BaTiO₃にPbTiO₃とBaSnO₃を混ぜた場合にも二成分系の場合と同様に、キュリー温度の移動がみられるとすると次式により三成分系磁器のキュリー温度が推定できる。すなわちBaSnO₃をxmol%, PbTiO₃をymol% まぜたとするとキュリー温度T_cは

$$T_c = 120 - 9.25x + 3.8y \quad (7.1)$$

となる。T_cが20°C~60°Cになるようにxとyを計算し、BaTiO₃ 100%, BaSnO₃ 50%, PbTiO₃ 50%を頂点とする三角図にあらわしたものが第7.7図である。この図で示された×印はBaTiO₃ 85% - PbSnO₃ 15%をあらわしている。また同図で記されている点線はT_cを20°Cとする場合の組成をあらわすものである。しかし磁器の焼結という点から考えるとPbOの含有量の多いものは望ましくない。そこでPbTiO₃は20mol%以下として第7.4表に示される組成のものについて実験を行なった。これらの試料についての誘電率の温度特性と直流電圧特性の一例がそれ



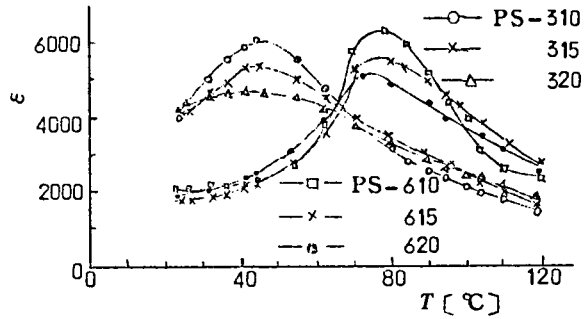
第7.4表

試料番号	BaTiO ₃	PbTiO ₃	BaSnO ₃	T _c
PS 310	76.16 mol%	10.0 mol%	13.84 mol%	約30°C
315	69.11 "	15.0 "	15.89 "	"
320	60.97 "	20.0 "	19.03 "	"
610	79.40 "	10.0 "	10.60 "	約60°C
615	72.35 "	15.0 "	12.65 "	"
620	65.30 "	20.0 "	14.70 "	"

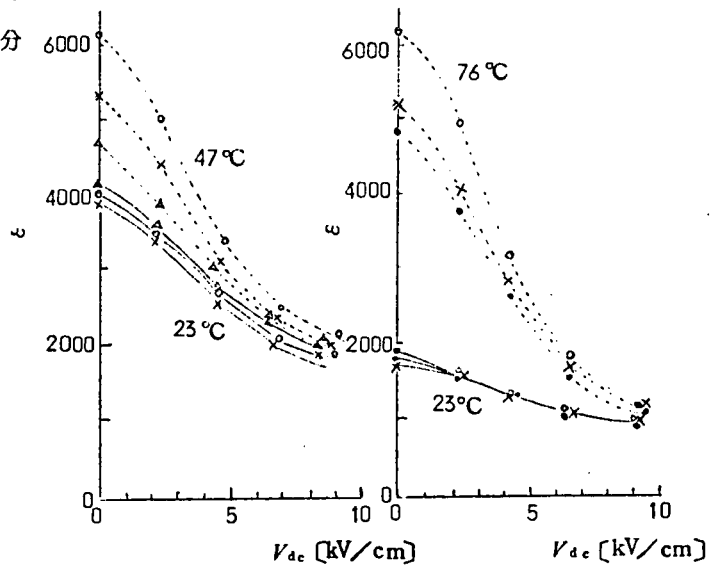
それ第7.8図と第7.9図に示されている。これらの結果から次のことか見える。

- (1) 実際に焼成された試料のキュリー温度は式(7.1)で計算された値より約30%程度高い。この結果から式(7.1)の仮定はBaTiO₃-PbTiO₃-BaSnO₃三成分系磁器では成立しない。

- (2) 同じキュリー温度T_cをもった磁器を得る場合PbTiO₃成分の多いものの方が誘電率の温度特性が平坦である。この事は二成分より三成分系の方が誘電率の温度特性が平坦になること



第7.8図



(a)

(b)

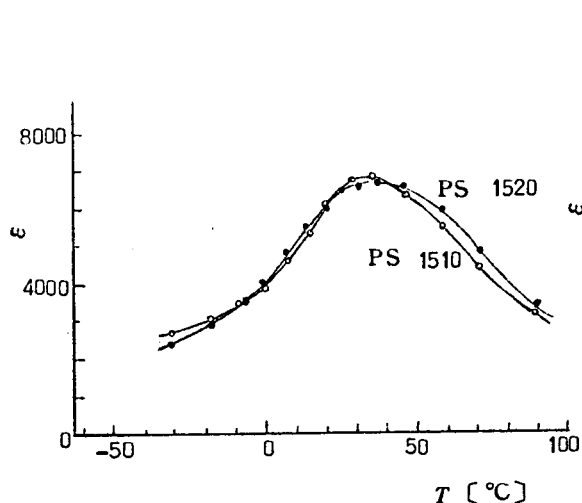
第7.9図

を示している。しかしながらキュリー温度における誘電率の値は低くなり、非直線性も小さく
なっている。

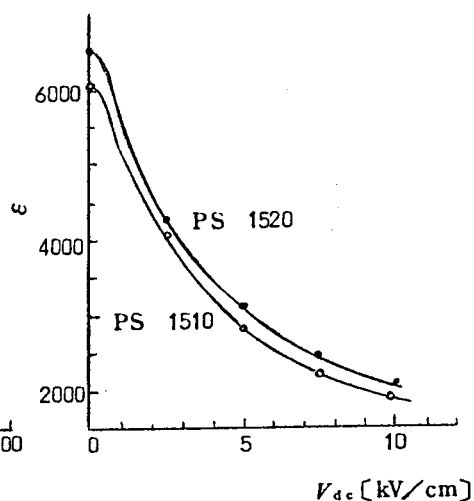
つぎに室温より少し高い30℃付近にキュリー温度があるような材料を作るために前記の実
験結果を考慮に入れて第7.5表に示すような配合の試料を作り焼成した。その結果はほぼ予想通
りの試料が得られた。これらの試料の誘電率の温度特性および直流電圧特性の一例がそれぞれ
第7.10図と第7.11図に示されている。後述(第8章)するパラメトロン素子には主とし
てこれらの材料を使用した。

第7.5表

試料番号	BaTiO ₃	PbTiO ₃	BaSnO ₃	T _c (実測値)
PS 1510	74.58 mol%	10.0 mol%	15.42 mol%	32℃
PS 1520	60.50	20.0	19.50	35



第7.10図



第7.11図

7.5 (Ba, Sr) (Ti, Sn)O₃系磁器^{(A15)(A16)}

PbOを含む磁器は上述したように焼成技術の点で問題があり、かなり注意して焼結しても従来から発表されている非直線材料に比べて特にすぐれたものは得られなかった。そこでPbOを含まない磁器についてどの程度までの誘電的非直線性が得られるかを確める目的で(Ba, Sr) (Ti, Sn)O₃系磁器の研究を行なった。この系についての研究報告はかなり多く発表されているが、⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾ いずれも結晶学的興味が中心で、誘電的性質と相転移の関係をもとめたもので、誘電的非直線性に着目したものはない。

7.5.1 BaTiO₃ - BaSnO₃およびBaTiO₃ - SrTiO₃二成分系磁器

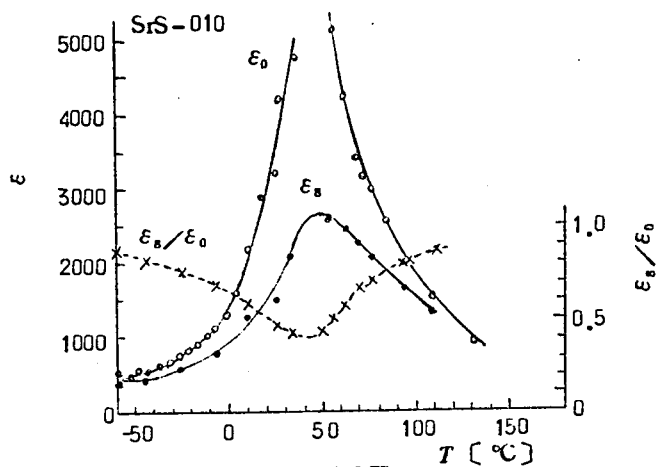
第7.2節に述べたようにBaTiO₃磁器を中心とする磁器では誘電的非直線性はキュリー温度を始めとして結晶の転移温度付近で著しい。BaTiO₃にBaSnO₃を固溶させると第2の結晶変態点は上昇し、⁽³⁹⁾ キュリー温度は降下するので、室温付近にキュリー温度をもつような固溶体を作り、その非直線性をしらべることは興味がある。また比較のために、BaTiO₃-SrTiO₃二成分系磁器も焼成した。第7.6表は準備した試料の番号と成分比を示したものである。原料にはBaCO₃, TiO₂, SrCO₃およびSnO₂を用い、所要の成分比に混合して1250℃で3時間仮焼し、本焼成は1340℃～1400℃で2時間行なった。

第7.12図と第7.13図はそれぞれSrS-010とSrS-250について誘電率の温度特性を示したものである。これらの結果から次の事がいえる。

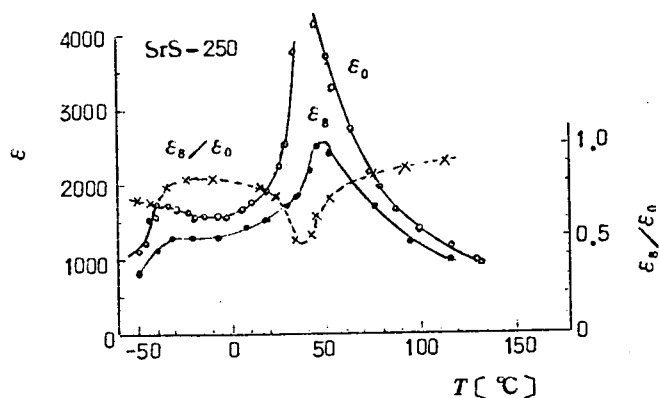
- (1) 第7.12図から明かなようにSrS-010のキュリー温度は約48℃で、測定温度範囲内(-60℃～130℃)では第2変態点に相当するものは見だせなかった。キュリー温度付近における誘電的非直線性はSrS-250と比較して大きく、 ϵ_s/ϵ_0 の最小値として0.4という値が得られた。SrS-250と比較してとくにいえることは、転移点付近における ϵ_s/ϵ_0 の温度依存性がなだらかなことである。

第7.6表

試料番号	組 成			変 態 点 (実測)	キュリー温度 (計算)
	BaTiO ₃	SrTiO ₃	BaSnO ₃		
SrS-010	90 mol%	0 mol%	10 mol%	47.5℃	48.0℃
SrS-150	85	15	0	-12.79	76.5
SrS-250	75	25	0	-40.42	47.4



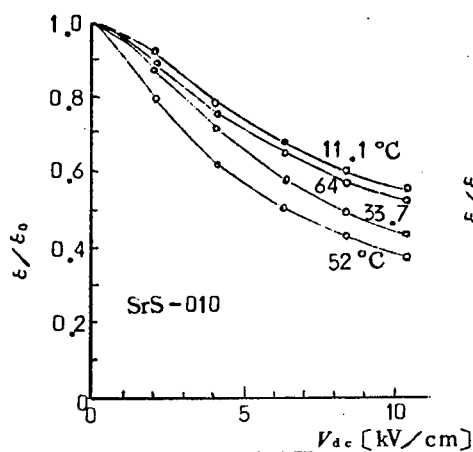
第7.12図



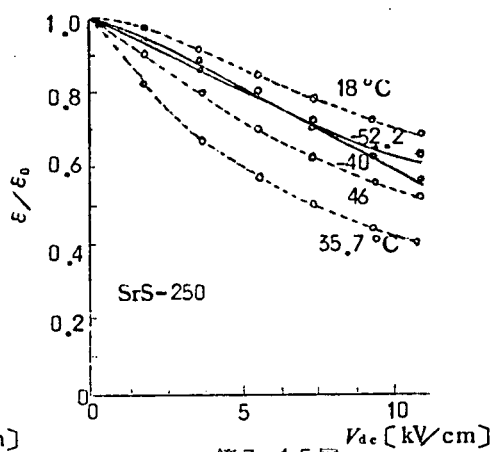
第7.13図

(2) 第7.13図からわかるように BaTiO_3 に SrTiO_3 を固溶させた場合には、純 BaTiO_3 の温度特性をそのまま低温に移行させたものとはほとんど変りがない。すなわち非直線材料としてはあまり魅力がないといえる。

第7.14図と第7.15図はそれぞれ SrS-010 と SrS-250 について温度をパラメータとして誘電率の直流電圧特性を画いたもので、非直線素子材料としては BaTiO_3 - BaSnO_3 系の方が BaTiO_3 - SrTiO_3 系よりも適している。



第7.14図



第7.15図

7.5.2 BaTiO₃-BaSnO₃-SrTiO₃ 三成分系磁器

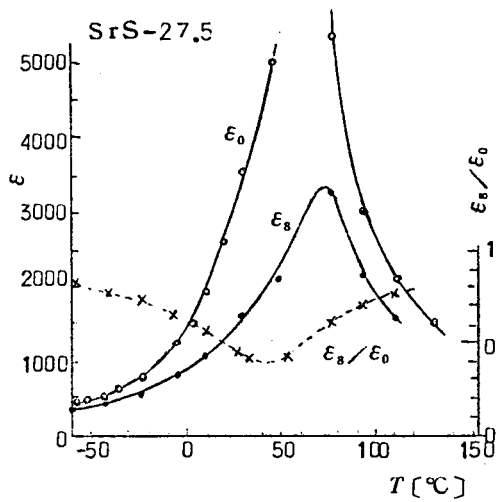
つぎに第7.7表に示されるような三成分系磁器について実験を行なった。第7.16図と第7.17図はそれぞれSrS-27.5とSrS-55の誘電率の温度特性を示したものである。また

第7.7表

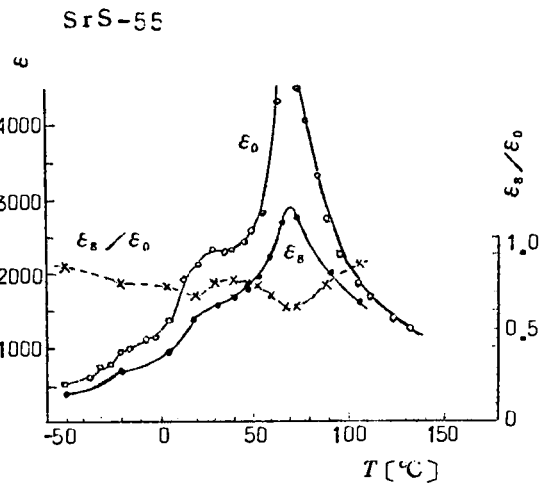
試料番号	組 成			変 態 点 (実測)	キュリー温度 (計算)
	BaTiO ₃	SrTiO ₃	BaSnO ₃		
SrS-27.5	90mol%	2.5mol%	7.5mol%	60°C	58.7°C
SrS-36	89	3	6	- 2 25 72	68.2
SrS-55	90	5	5	-11 24 72	69.5
SrS-96	85	9	6	-10 13 60	50.8

第7.8表

試料番号	$\epsilon_s/\epsilon_0 < 0.7$ の 温 度 範 囲	ϵ_s/ϵ_0 の最小値 とその時の温度
SrS-010	7°C~69°C	0.38 46°C
SrS-27.5	2°C~79°C	0.38 50°C



第7.16図

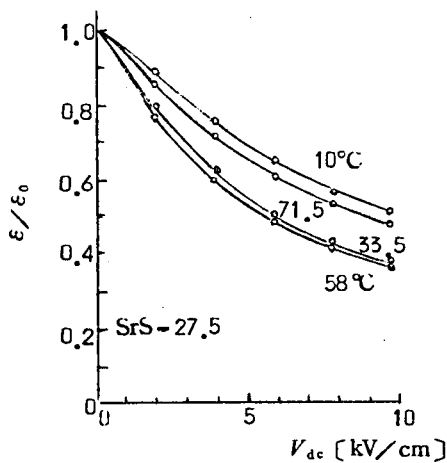


第7.17図

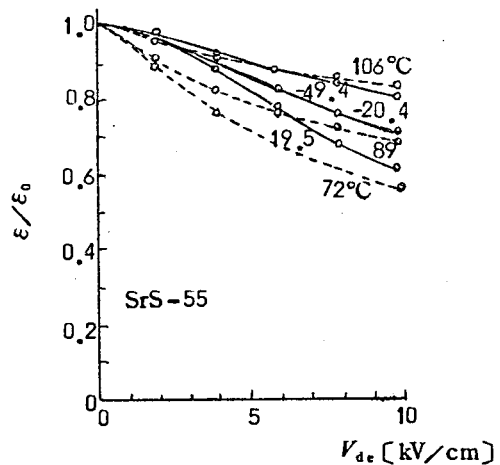
第7.18図と第7.19図はそれぞれの試料について温度をパラメータにしたときの非直線性を示したものである。

これらの結果から次のことがいえる。

- (1) SrS-27.5はSrS-010に似た特性を有しているが、詳しく比較すると第7.8表に示すようにSrS-27.5の方が温度依存性の点でより優れているといえる。



第7.18図



第7.19図

(2) SrS-55 はその誘電率の温度特性からみると68℃、20℃および-12℃付近に3つの不連続点を有しているようで、3つの結晶変態点に対応するものと考えられる。それらの結晶変態点においては ϵ_s/ϵ_0 も極小値を示し、その値はそれぞれ0.60、0.67および0.75であった。(ただし最も低い温度[-12℃]では極小値であるかどうか明らかでない。)

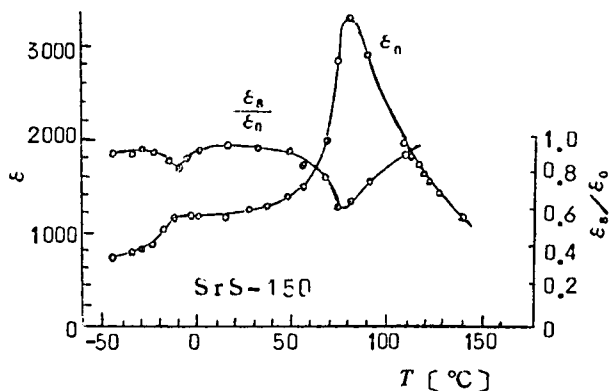
第7.20図、第7.21図および第7.22図はそれぞれSrS-150、SrS-36およびSrS-96についての誘電率の温度特性を示したものである。これらの図からわかるようにSrTiO₃の含有量の多い試料、たとえばSrS-96はSrS-150と似た温度特性を示し、BaSnO₃の多く入った試料、たとえばSrS-27.5はSrS-010と同じような温度特性を示す。またSrS-55とSrS-36はそれら

の中間の特性をもっているといえる。

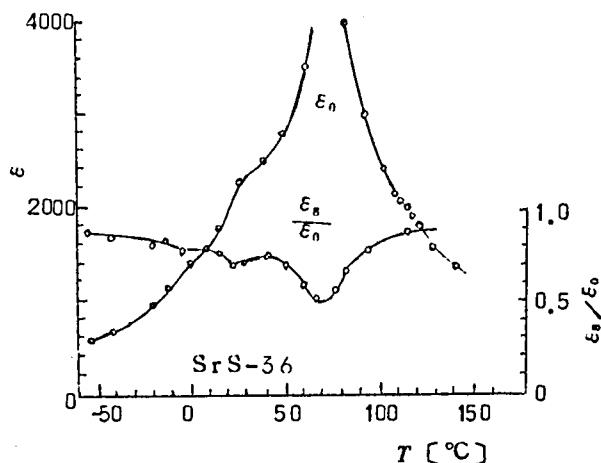
従来の報告によればSrTiO₃あるいはBaSnO₃を1mol%添加するとそれぞれ約3.2℃あるいは9.25℃だけキュリー温度を低温に移行させる。筆者の実験結果によればSrS-250とSrS-010からわかるように、SrTiO₃では1mol%添加につき約2.9℃、BaSnO₃では1mol%につき約7.2℃キュリー温度を低下させる。この値を用いると(Ba, Sr)(Ti, Sn)O₃系磁器のキュリー温度 T_c は次のように推定することができる。

$$T_c = 120^\circ - 2.9x - 7.2y \quad (7.2)$$

この式で x と y はそれぞれ添加す



第7.20図



第7.21図

る SrTiO_3 と BaSnO_3 の mol% をあ
らわす。第 7.6 表と第 7.7 表にこ
れらの計算値と実測値が示されてい
るがほぼ一致していることが分る。

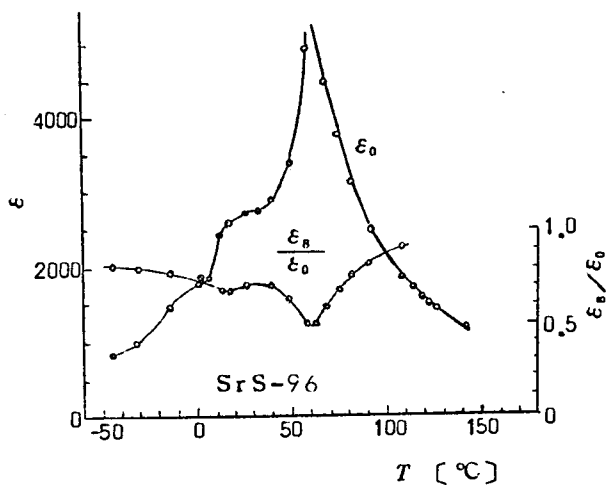
7.5.3 印加直流電界とキュ ーリ温度の移動

BaTiO_3 単結晶に直流電界を加え
るとキューリ温度は高温側に移動す
ることが知られている。⁽²⁾ すなわち
温度の上昇度を $\Delta T [^\circ\text{C}]$ 、印加した
外部直流電界を $E [\text{kV/cm}]$ とすると

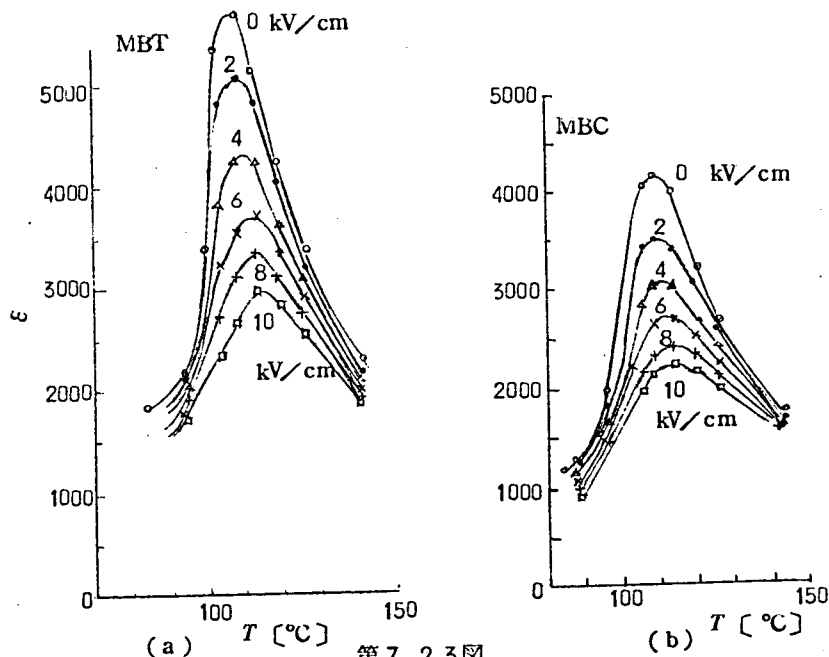
$$\Delta T = 1.2 \sim 1.4 \times E \quad (7.3)$$

なる式が成立する。

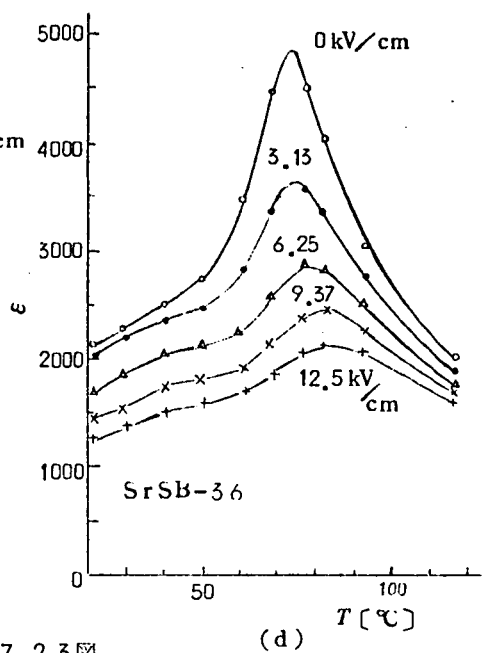
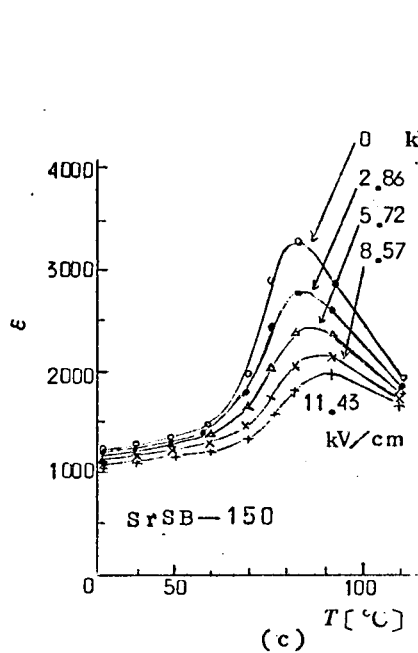
磁器の場合にも当然直流電界を加えるとキューリ温度は高温側に移行する。その一例が第
7.23 図に示されている。いま各試料について加えた直流電界 E とキューリ温度の移動 ΔT



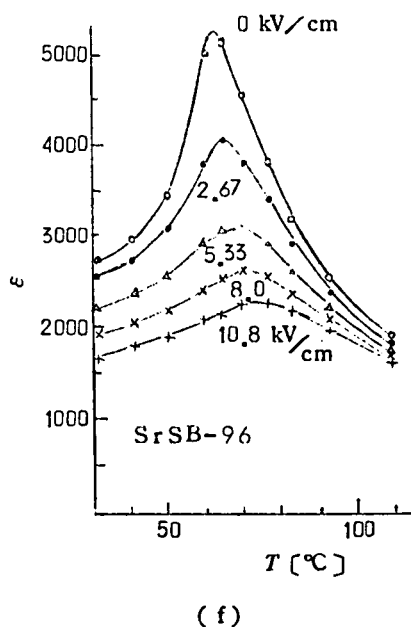
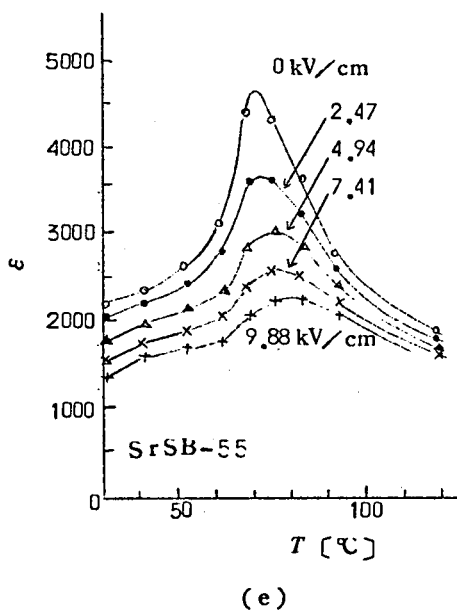
第 7.22 図



第 7.23 図



第7.23图



第7.23图

との関係を図示すると、第7.24図のようになる。この結果から磁器の場合には組成により多少異なるが ΔT は次式であらわすことができる。

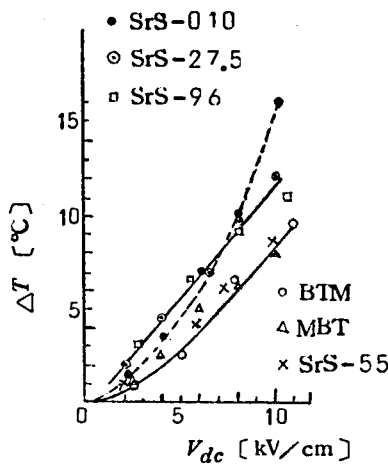
$$\Delta T = 0.8 \sim 1.2 \times E \quad (7.4)$$

第7.9表は(Ba, Sr)(Ti, Sn)O₃系について得られた結果を表にまとめてみたもので、この表からもわかるように非直線性が著しい材料ほどキュリー温度のずれも大きい。第7.25図は ϵ_s/ϵ_0 と8 kV/cmの直流電界を加えたときの ΔT との関係を図示したものである。

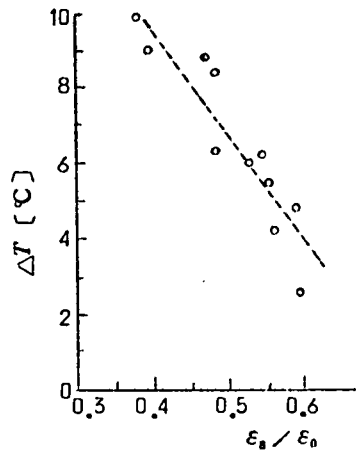
キュリー温度を除く他の変態点においても直流電界が加わると変態温度が高温側にずれることが観測された。しかしその量はキュリー温度におけるときほど明瞭に測定することはできなかった。

第7.9表

試料番号	組 成			変 態 点	ϵ_s/ϵ_0	ΔT
	BaTiO ₃	SrTiO ₃	BaSnO ₃			
	mol%	mol%	mol%	°C		°C
SrS-010	90	0	10	47.5	0.38	9.9
27.5	90	25	75	60	0.40	9.0
36	91	3	6	-2 25 72	0.76 0.68 0.49	8.1
55	90	5	5	-10 24 72	0.80 0.71 0.52	6.4
96	85	9	6	-10 13 60	0.78 0.68 0.47	8.8
150	85	15	0	-12 80	0.85 0.60	5.0
250	75	25	0	-40 42	0.69 0.48	6.6
MBT	~100			15 108	0.82 0.54	6.5
MBC	96	4% CaTiO ₃		-22 110	0.97 0.57	4.4
BTM	~100			13 117	0.76 0.55	5.8
BTC	~100			15 118	0.88 0.60	2.4



第 7.2.4 図



第 7.2.5 図

7.6 BaTiO₃ 半導体磁器を用いた障壁容量^{(A17)(A18)(A19)}

BaTiO₃ で 2 価の Ba イオンの代りに 3 価の金属イオンたとえば La, あるいは Ce 等でごくわずかに置換すると, 室温で 10~100 Ω-cm の半導体となることが知られている。⁽⁴¹⁾ これに適当な方法で整流性電極を設けると大きな障壁容量が得られるので, 小型大容量のコンデンサとして有望である。とくに非直線性も大きいのでこの点に着目して障壁容量を試作し, その性質をしらべてみた。

7.6.1 障壁容量の製造法

BaTiO₃ 半導体磁器は普通の BaTiO₃ 磁器の製法と全く同じ方法で作ることができる。しかし BaTiO₃ の Ba イオンの代りに置換する 3 価の金属イオンの量が僅か 0.1~0.5 mol% で, それ以上加えるとかえって導電性を失い, 絶縁物となる。したがって微量を取扱う必要があり, とくに原料の純度は高いものが要求される。障壁容量を作るには BaTiO₃ 磁器半導体に整流性電極を付ければ良い。この整流性電極は BaTiO₃ 半導体が n 型であるから理論的には仕事関数の大きい金属を接触させれば良いのであるが, BaTiO₃ 磁器の表面状態は非常に複雑でどのような金属が良いかはっきりしていない。一方非整流性電極は In-アマルガムあるいは Ga-アマルガムをこすりつける方法が一番良いとされている。⁽⁴²⁾

筆者は各種の金属を蒸着法, 焼付法, 塗布法および鋳金法で電極付けし, 一方の電極には非整流性電極として In-アマルガムをこすりつけ, 直接整流特性を測定して整流性電極としての可否を検討した。その結果は第 7.10 表に示すとおりで, これらの試みのなかでは銀焼付電極

第7.10表

電 極	整 流 比	備 考
Au 蒸着	60倍	±1Vの電流比
Bi	3	"
Cu	4	"
Al	20	"
Ag	25	"
Ni 鍍金	85	"
Cu "	25	"

電 極	整 流 比	備 考
Au 焼付	3.3倍	±2Vの電流比 700℃ 2hrs 焼付
Ag "	150	
DuPont製		±2Vの電流比 180℃ 2hrs 乾燥
#4887	80	
5237	4	
4817	3.5	
5815	1.5	

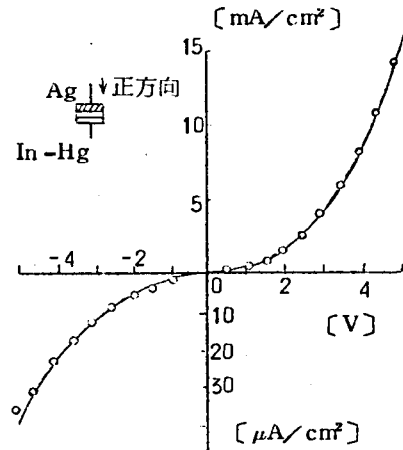
がもっとも優れた特性を示していた。第7.26図は銀電極試料の整流性を示したものである。

7.6.2 BaTiO₃ 半導体磁器を用いた 障壁容量

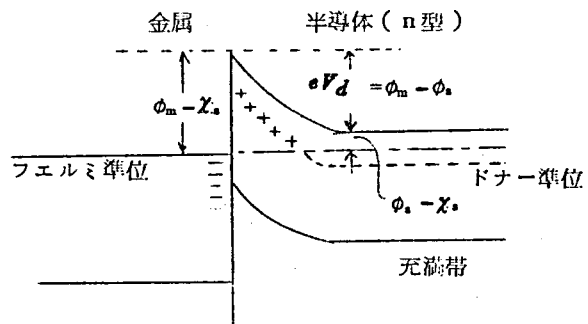
半導体物理学によれば、n型半導体と金属とを接触させたときのエネルギー準位図は第7.27図のように示される。⁽⁴³⁾ 金属およびn型半導体の仕事関数をそれぞれ ϕ_m および ϕ_s とすると、 $\phi_m > \phi_s$ の場合に整流性があらわれ、その境界面に空間電荷層が形成される。n型半導体のドナー不純物濃度を N_d とすると、この空間層に基づく単位面積当りの障壁容量 C_p は次式で与えられる。⁽⁴⁴⁾

$$C_p = \left[\frac{e \epsilon_s \epsilon_0 N_d}{2(V_d + N_b)} \right]$$

(7.5)



第7.26図



第7.27図

ただし e : 電子の電荷 [$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$]
 V_d : 接触電位差 [$eV_d = \phi_m - \phi_s$]
 ϵ_r : 半導体の比誘電率
 ϵ_0 : 真空の誘電率 [$8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$]
 V_b : 直流バイアス電圧 [V]

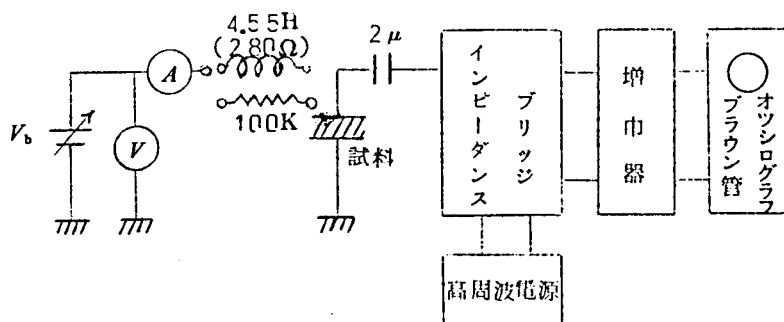
N_d と V_d の値は障壁容量の直流電圧特性から求めることができる。第 7.11 表は ($\text{Ba}_{0.99.7}\text{Ce}_{0.003}$) TiO_2 を用いて作った障壁容量と $\tan \delta$ の値を示したものである。この表からもわかるように片面 In アマルガム電極で、片面 In アマルガム電極では半サイクルの間電流が流れるために $\tan \delta$ の値は大きい。両面に銀電極を施したものでは、この種の障壁容量が直列に 2 つ、しかもたがいにその整流作用が逆向きになるように接続されたことになり $\tan \delta$ の値は減少する。

第 7.11 表

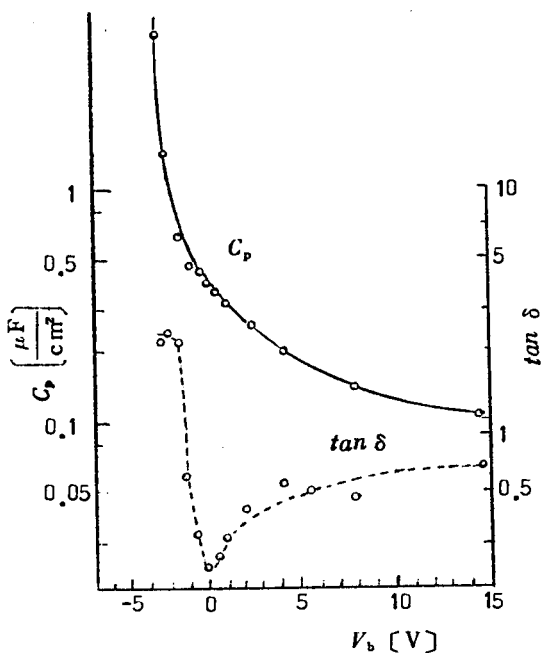
試料番号	寸 法 mm	両面銀電極		片面 In アマルガム		備 考
		$C_p \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$\tan \delta$	$C_p \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$\tan \delta$	
A-1	$5.2 \times 5.1 \times 1.16$	0.220	0.067	0.403	0.228	1kC, 11°C
A-2	$5.1 \times 5.07 \times 1.20$	0.199	0.075	—	—	" "

7.6.3 障壁容量の直流電圧特性

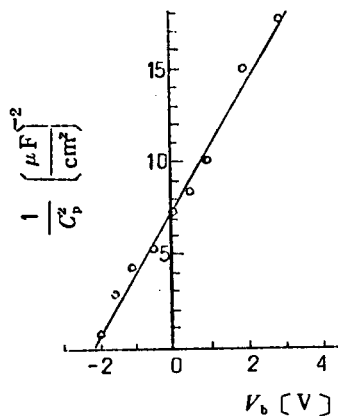
障壁容量の直流電圧特性をとる場合には、とくに整流性があるので、測定回路に注意を要する。第 7.28 図はその測定回路で、試料にかかる高周波電圧は 2~5 mV の範囲におさえた。



第 7.28 図



第7.29図



第7.30図

銀焼付電極の試料に対する測定結果の一例が第7.29図に示されている。

(7.5)式を書替えると

$$\frac{1}{C_p^2} = \frac{2(V_d + V_b)}{e\epsilon_r\epsilon_0 N_d} \quad (7.6)$$

となるから実測結果から $\frac{1}{C_p^2}$ と V_b との関係は直線となり、直線の傾斜から N_d が、また $\frac{1}{C_p^2} \rightarrow 0$ のときの V_b の値から V_d が求められる。第7.29図の測定結果から計算された $\frac{1}{C_p^2} - V_b$ 曲線が第7.30図に図示されている。この図から N_d と V_d を求めると

$$V_d = 2.15 \text{ V}$$

$$\epsilon_r = 1000 \text{ と仮定して } N_d = 4.25 \times 10^{23} \text{ [1/m}^3\text{]}$$

なる値が得られる。 BaTiO_3 の単位胞はほぼ 4 \AA の立方体と考えられるからその数は $1.5 \times 10^{28} \text{ 1/m}^3$ ある。いまの試料ではCeが0.3 mol %入っているから、それがことごとくドナーとして働くとするとその不純物濃度は $4.5 \times 10^{25} \text{ 1/m}^3$ となる。磁器であるために内部に存在する微結晶粒子の境界や、結晶不整のために約2桁程小さくなるものと考えられる。

$V_b = 0$ のときの障壁の厚さは次式から求められる

$$d = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{C} = \left[\frac{2\epsilon_r \epsilon_0}{eN_d} (V_d + V_b) \right]^{1/2} \quad (7.7)$$

上記の V_d と N_d の値を代入すると

$$d = 2.20 \times 10^{-4} \text{ [cm]}$$

となり、障壁の空間電荷層には約 10^4 V/cm の電界がかかっていることになる。

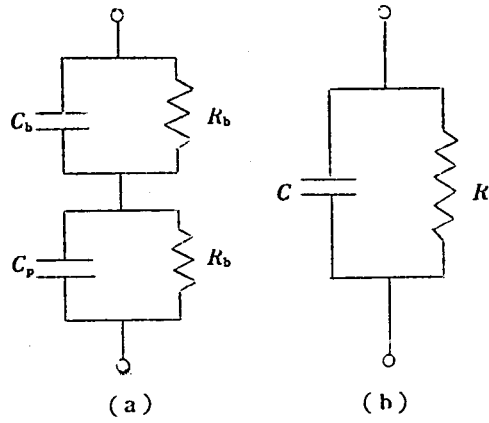
第7.12表は各種の電極を付けたときの V_d 、 N_d および d を実測値から計算したもので、整流性の悪い電極のものでは障壁容量の直流電圧特性が測定できなかったため V_d と N_d は求められていない。

第7.12表

電 極	C_p	$\tan \delta$	V_d	N_d	d	備 考
Ag 焼付	$\mu\text{F/cm}^2$ 0.402	0.235	V 2.15	$1/\text{m}^3$ 4.3×10^{23}	cm 2.2×10^{-4}	$\epsilon_r = 1000$ と仮定した。
	0.185	0.153	1.75	7.9×10^{22}	4.8×10^{-4}	
	0.146	0.141	1.20	3.5×10^{22}	6.1×10^{-4}	
Ag 蒸着	1.43	0.511	1.60	4.6×10^{24}	0.6×10^{-4}	
#4887	0.492	0.245	1.60	5.2×10^{23}	1.8×10^{-4}	
#4817	0.575	0.600	2.60	1.3×10^{24}	1.5×10^{-4}	
Au 焼付	1.52	0.583	0.70		0.6×10^{-4}	
Au 蒸着	2.06	0.277			0.4×10^{-4}	
Al "	0.752	5.240			1.2×10^{-4}	
Bi "	0.444	1.560			2.0×10^{-4}	
Cu "	0.214	1.920			4.1×10^{-4}	
Cu 鍍金	0.680	0.685	0.55	3.6×10^{23}	1.3×10^{-4}	
Ni "	1.480	0.258	1.40	4.2×10^{24}	0.6×10^{-4}	

7.6.4 障壁容量の周波数特性

障壁容量の等価回路は第7.31図(a)のように考えることができる。 C_b と R_b は BaTiO_3 半導体の等価並列容量と等価並列抵抗、 C_p と R_p は障壁容量の等価並列容量と等価並列抵抗である。合成アドミタンス Y を計算すると



第7.3.1図

$$\begin{aligned}
 Y &= \frac{Y_b Y_p}{Y_b + Y_p} \\
 &= \frac{1}{R_b + R_p} \cdot \frac{(1 + j\omega\tau_b)(1 + j\omega\tau_p)}{1 + j\omega\tau} \quad \left. \vphantom{\frac{1}{R_b + R_p}} \right\} \quad (7.8) \\
 \text{ただし} \quad \tau_b &= C_b R_b, \quad \tau_p = C_p R_p \\
 \tau &= \frac{R_b \tau_p + R_p \tau_b}{R_b + R_p}
 \end{aligned}$$

となる。この Y を第7.3.1図 (b) に示されるような C と R の並列回路と考えると、

$$C = \frac{1}{R_b + R_p} \cdot \frac{\tau_b + \tau_p - \tau + \omega^2 \tau_b \tau_p \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7.9)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_b + R_p} \left(1 + \frac{\omega^2 \{ \tau (\tau_b + \tau_p) - \tau^2 - \tau_b \tau_p \}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (7.10)$$

となる。これらの式で $\omega \rightarrow 0$ および $\omega \rightarrow \infty$ の極限を考えると

$$\omega = 0 \text{ のとき} \quad C_0 = \frac{\tau_b + \tau_p - \tau}{R_b + R_p} \quad (7.11)$$

$$\omega = \infty \text{ のとき} \quad C_\infty = \frac{1}{R_b + R_p} \cdot \frac{\tau_b \tau_p}{\tau} \quad (7.12)$$

となる。これらを用いると C と R は次のようにあらわすことができる。

$$C = \frac{C_0 + \omega^2 \tau^2 C_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7.13)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{\omega^2 \tau (C_0 - C_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{1}{(R_b + R_p)} \quad (7.14)$$

ω が高くなると第2項は省略できる。これから $\tan \delta$ を計算すると

$$\tan \delta = \frac{\omega \tau (C_0 - C_\infty)}{C_0 + \omega^2 \tau^2 C_\infty} \quad (7.15)$$

となる。ここで

$$\omega \tau = 1 \quad (7.16)$$

であるときには C と $\tan \delta$ は次のようになる。

$$C = \frac{C_0 + C_\infty}{2} \quad (7.17)$$

$$\tan \delta = \frac{C_0 - C_\infty}{C_0 + C_\infty} \quad (7.18)$$

第7.32図は BaTiO_3 半導体を用いた障壁容量の周波数特性の一例である。試料寸法は $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ cm}$ で、両面に銀電極を焼付けたものである。ここで次のように仮定してみる。

$$f = 500 \text{ c} \quad \text{の測定値から} \quad C_p = 1290 \text{ pF} \quad R_p = 3.16 \times 10^6 \Omega$$

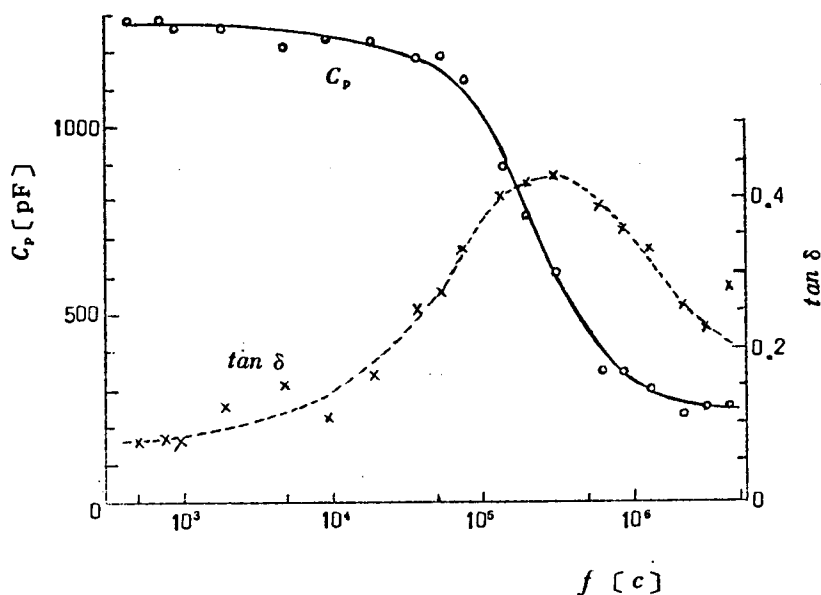
$$f = 4.5 \text{ Mc} \quad \text{の測定値から} \quad C_b = 239 \text{ pF} \quad R_b = 530 \Omega$$

(7.8) 式にこれらの数値を代入すると

$$\tau = 8.1 \times 10^{-6} \quad (7.19)$$

となる。したがって(7.16)の条件が成立すると周波数は

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} = 197 \text{ kc} \quad (7.20)$$



第7.32図

となる。第7.32図から $C = \frac{C_0 + C_\infty}{2}$ になるところを求めるとほぼ200kc となりよく一致する。(7.18)式から $\tan \delta$ を求めると

$$\tan \delta \cong 0.7$$

となるが、実測値は0.42である。つぎに(7.15)式から $\tan \delta$ が最大値となる $\omega\tau$ を求めると

$$\omega\tau = \sqrt{\frac{C_0}{C_\infty}} \quad (7.21)$$

となる。数値を代入すると

$$\omega\tau = 2.31 \quad (7.22)$$

となる。したがって

$$f = 455 \text{ kc} \quad (7.23)$$

となり、その時の $\tan \delta$ は

$$(\tan \delta)_{\max} = \sqrt{\frac{C_0}{C_{\infty}}} \frac{C_0 - C_{\infty}}{2 C_0} = 0.94 \quad (7.24)$$

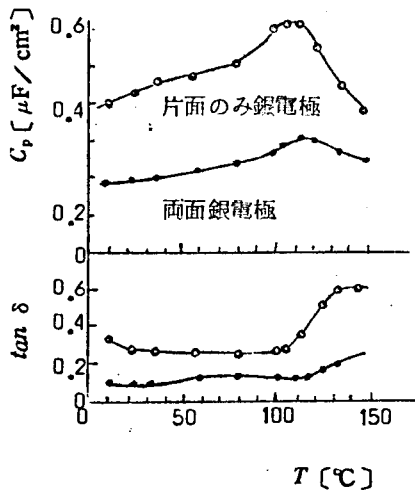
となる。

高周波領域においても有効に障壁容量を利用するためには、 BaTiO_3 半導体の抵抗率が小さい程よく、したがって厚みも薄いものほど良いといえる。

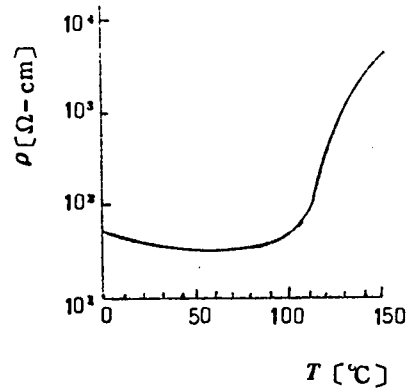
7.6.5 障壁容量の温度特性

第7.33図は障壁容量および $\tan \delta$ の温度特性を示したものである。120°C 付近で障壁容量は極大を示すが、この原因は BaTiO_3 のキュリー温度での異常による。また同じ温度付近で $\tan \delta$ の値は増加するが、これは BaTiO_3 半導体の抵抗率の増加に基づくものである。参考のために第7.34図に BaTiO_3 半導体の抵抗率の温度特性を掲げておく。

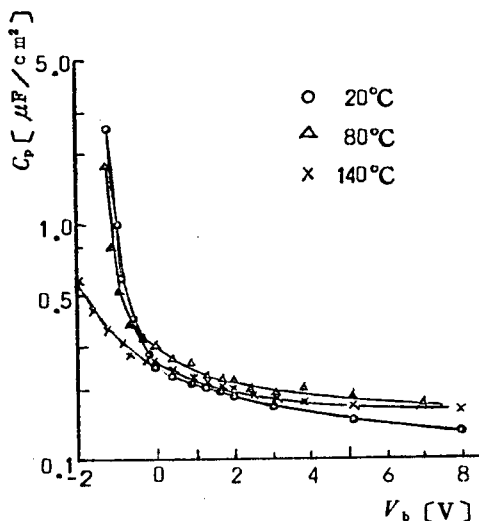
第7.35図は温度をかえたときの障壁容量の直流電圧特性を示したものである。この種の障壁容量はゲルマニウムダイオードやセレン整流器などの障壁容量と比較して優れている点は温度特性であって、100°C 以上でも動作し、150°C に一度加熱してから室温に冷却しても特性にほとんど変化のないことである。第7.36図は温度を変化したときの整流特性を示したものである。



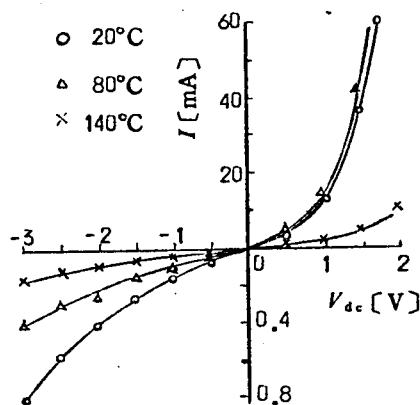
第7.33図



第7.34図



第 7.35 図



第 7.36 図

7.7 あとがき

本章において得られた成果を次に記す。

- (1) BaTiO₃磁器の非直線性をしらべ、結晶転移点で非直線性の著しいことがわかったので第2変態点の利用を検討してみた。(Ba, Sr)(Ti, Sn)O₃系磁器において、Snの含有量を増すと第2変態点は上昇する。これらの試料を用意して非直線性を測定したが、キュリー温度付近のそれには及ばないことがわかった。
- (2) (Ba, Sr)(Ti, Sn)O₃系磁器でキュリー温度付近の非直線性を利用するときSrTiO₃よりBaSnO₃を入れてキュリー温度を低温に移動させた方がよい。BaSnO₃を入れると第2変態点は上昇するので10%程度入るとキュリー温度と第2変態点が重なって温度依存性のすぐれたものができる。
- (3) BaTiO₃ - PbSnO₃系磁器ではこれをBaTiO₃ - PbTiO₃ - BaSnO₃ 三成分系磁器と考えた方がよい。同じキュリー温度をもつ磁器ではPbTiO₃成分が多いほど温度依存性は平坦になる。
- (4) 直流電界をかけたときのキュリー温度の移動とその温度付近の非直線性とは関連性がある。
- (5) 急峻な非直線性が要望されるが、これは磁器薄膜を作ることが急務で、BaTiO₃半導体を用いた障壁容量で実現できる。
- (6) BaTiO₃半導体を用いた障壁容量は半導体物理学で示されている金属と半導体との接触理論により説明できることを示した。
- (7) BaTiO₃半導体の障壁容量の周波数特性は障壁容量とBaTiO₃半導体それ自身の容量をも

考慮に入れることにより説明できることを示した。

なお今後に残された問題についてふれる。これまでも述べてきたように非直線素子はそれが薄ければ薄い程特性が急峻となるので、当然薄膜化の方向に進むわけで近い将来には BaTiO_3 半導体を用いた障壁容量ばかりでなく各種半導体が使用されるものと思われる。

第 8 章 チタン酸バリウム系磁器を用いた非直線素子の応用

8.1 ま え が き

フェライト磁器を非直線素子として用いるパラメトロンならびに記憶素子はすでに実用化されている。強誘電性磁器を用いた非直線素子のパラメトロンならびに記憶素子も同一原理で可能であって回路的にやや異なり、非直線インダクターの場合は4端子であるが、非直線キャパシターの場合は2端子となる。

また BaTiO_3 単結晶ではその矩形履歴特性を利用した記憶素子が開発されているが磁器ではまだその例はない。すなわち強誘電性磁器ではある種のフェライト磁器の示すような矩形履歴特性は現在のところ望めない。しかし残留分極の存在する状態で素子の非直線性をたくみに利用した新しい記憶素子は可能で実用性もあると思われる。

本章においては強誘電性磁器を用いた非直線素子の応用について述べる。まず強誘電体パラメトロンの発振理論について述べ、ついで実際にパラメトロンとして動作させたときの特性について理論と比較対照して述べる。つぎに記憶素子への応用として原理と動作特性について述べ、パラメトロンと結合して実際に動作させたときの実験結果について記す。

8.2 強誘電体パラメトロン (A21) (A22)

8.2.1 発振理論

強磁性体や強誘電体からなる非線型リアクタンス系におけるパラメータ励振現象については、すでに多くの人々によって詳細に論じられており、⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾ 強磁性材料フェライトによるパラメータ励振作用はパラメトロンとして広範に実用されつつある。強誘電体におけるこの現象はまだ実用の段階に至っていないが、現象そのものは強磁性におけるそれと全く同様である。実験を記述するに当たって必要な程度の理論的解析をまず述べることにする。

一般に上記パラメータ励振作用は周知のとおり Hill の方程式または Mathieu の方程式で記述することができる。パラメトロンとして重要な増幅、記憶、整形作用を行なわせるには損失の項と非線型リアクタンスの項が必要でこれを付加したいわゆる非線型化 Mathieu の方程式は

$$\ddot{\psi} + \mu \dot{\psi} + (1 + \alpha + \beta \psi^2 + r \cos 2\tau) \psi = 0 \quad (8.1)$$

であらわされる。⁽⁴⁵⁾ここに μ 、 α 、 β および τ はそれぞれ損失、同調のずれ、リアクターの非線型度、および励振の強さを示すパラメータと呼ばれる。強誘電体を用いてパラメータ発振を行なわせる場合、通常第

8.1図に示すような回路

がえられる。バランス型

の回路がえられるのは2

次側に強い励振電圧が出る

のを防ぐためである。この

回路に成立する微分方程式

が上記(8.1)式の形にな

ることを示し、 μ 、 α 、 β 、

および τ などのパラメータ

をあらわす表式が材料定数とどのような関係にあるかを求めてみる。

第8.1図において C_1 、 C_2 2つの非線型キャパシタの midpoint からバイアス電圧 V_0 と励振電圧 V_1 を加えたとき発振により生ずるインダクタンス L_1 、 L_2 の両端の電圧を V とする。発振電圧に対しては第8.1図(a)の回路は等価的に同図(b)であらわすことができる。ここに R は L および C の損失をあらわす等価並列抵抗である。この図について考えると次の方程式が成立する。

$$\int \frac{V}{L} dt + \frac{V}{R} + \frac{d}{dt}(CV) = 0 \quad (8.2)$$

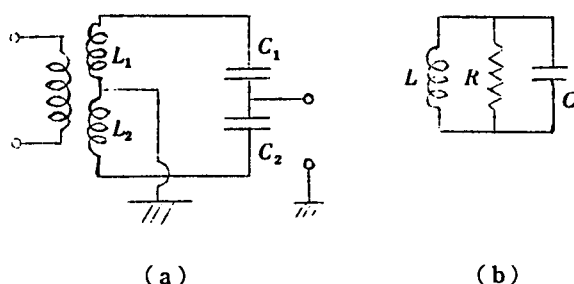
この式はHillの方程式になるが励振電圧が小さいときは C の変化は小さいとして $\frac{dC}{dt}$ 、 $\frac{d^2C}{dt^2}$ を無視すると

$$\frac{d^2V}{dt^2} + \frac{1}{CR} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{LC} V = 0 \quad (8.3)$$

となる。ここに

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (8.4)$$

である。非線型コンデンサ C_1 および C_2 の電圧特性が(5.6)式であらわされるものとする、



第8.1図

バイアス電圧 V_b と励振電圧 $V_e \cos 2\omega t$ を加えて $V(\omega)$ なる電圧が発生するときの C_1 および C_2 は次式で与えられる。

$$C_{1,2} = C_0 \left\{ 1 + 3 \left(\frac{V_b + V_e \cos 2\omega t \pm V/2}{V_{1/2}} \right)^2 \right\}^{-1/2} \quad (8.5)$$

V_e および V が V_b に比べて比較的小さいとして ()² を展開し (5.6) 式および (5.8) 式

$$C_b = C_0 \left\{ 1 + 3 \frac{V_b^2}{V_{1/2}^2} \right\}^{-1/2} \quad (8.6)$$

$$\frac{1}{C_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} = -3 \frac{V_b}{V_{1/2}^2} \left/ 1 + 3 \frac{V_b^2}{V_{1/2}^2} \right. \quad (8.7)$$

を用いて整理すると

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{2}{C_b} \left\{ 1 - \frac{V_e}{C_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} \cos 2\omega t - \frac{V^2}{8 C_b V_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} \right\} \quad (8.8)$$

となる。これを (8.3) 式に代入すると微分方程式は

$$\begin{aligned} \frac{d^2 V}{dt^2} + \frac{1}{CR} \frac{dV}{dt} + \frac{2}{LC_b} \left\{ 1 - \frac{V_e}{C_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} \cos 2\omega t \right. \\ \left. - \frac{V^2}{8 C_b V_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} \right\} V = 0 \end{aligned} \quad (8.8)$$

となる。この式において

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\omega CR} &= \mu, \quad \frac{2}{LC_b} = \omega_0^2, \quad \omega t = \tau \\ \frac{\omega_0^2}{\omega^2} &= 1 + \alpha, \quad -\frac{\omega_0^2}{\omega^2} \frac{V_e}{C_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} = r \\ -\frac{\omega_0^2}{\omega^2} \frac{1}{8 C_b V_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} &= \beta \end{aligned} \right\} \quad (8.9)$$

とおくと (8.8) 式は

$$\frac{d^2 V}{d\tau^2} + \mu \frac{dV}{d\tau} + (1 + \alpha + \beta V^2 + r \cos 2\tau) V = 0 \quad (8.10)$$

となる。発振条件を考える場合には βV^2 の項は無視することができるから

$$V = e^{-\frac{\mu}{2}\tau} \psi(\tau) \quad (8.11)$$

とおいて代入すると

$$\frac{d^2 \psi}{d\tau^2} + \left(1 + \alpha - \frac{\mu^2}{4} + r \cos 2\tau\right) \psi = 0 \quad (8.12)$$

ここで

$$\psi(\tau) = e^{\lambda\tau} \sin(\tau - \sigma) \quad (8.13)$$

と仮定して(8.12)式に代入し $\sin \tau$, $\cos \tau$ の項をそれぞれ0とおくと

$$\begin{aligned} (\lambda^2 + \alpha - \frac{\mu^2}{4} - \frac{r}{2}) \cos \sigma + (2\lambda) \sin \sigma &= 0 \\ -(\lambda^2 + \alpha - \frac{\mu^2}{4} - \frac{r}{2}) \sin \sigma + (2\lambda) \cos \sigma &= 0 \end{aligned} \quad (8.14)$$

この2式から σ を消去すると

$$\lambda^2 - \frac{\mu^2}{4} = -(2 + \alpha) \pm \sqrt{4(1 + \alpha - \frac{\mu^2}{4}) + \frac{r^2}{4}} \quad (8.15)$$

となる。発振するためには λ が実数で $\lambda - \frac{\mu}{2}$ が正でなければならないから

$$\sqrt{4(1 + \alpha - \frac{\mu^2}{4}) + \frac{r^2}{4}} > 2 + \alpha \quad (8.16)$$

すなわち

$$\frac{r^2}{4} > \alpha^2 + \mu^2 \quad (8.17)$$

が得られる。(8.9)式から

$$\alpha = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega^2}, \quad \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \alpha = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2} \quad (8.18)$$

であるから発振領域は $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ として

$$\left| \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2} \right| = \frac{2\Delta\omega}{\omega_0} \leq \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \left(\frac{r^2}{4} - \mu^2 \right)^{1/2} \quad (8.19)$$

となる。(8.9)式の r と μ を採用し、かつ

$$\mu = \frac{1}{Q}, \quad \frac{\omega^2}{\omega_0^2 Q} = \frac{1}{Q'} \quad (8.20)$$

とおいて

$$\frac{2\Delta\omega}{\omega_0} \leq \left\{ \frac{1}{4} \frac{V_*^2}{C_b^2} \left(\frac{dC}{dV} \right)^2 V_b - \frac{1}{Q'^2} \right\}^{1/2} \quad (8.21)$$

となり、発振に要する最小励振電圧は $\Delta\omega = 0$ として

$$\left| \frac{1}{2} \frac{V_*}{C_b} \left(\frac{dC}{dV} \right) V_b \right| = \frac{1}{Q} = \tan \delta$$

したがって

$$(V_*)_{\min} = \frac{2}{Q \left| \frac{1}{C_b} \left(\frac{dC}{dV} \right) V_b \right|} \quad (8.22)$$

となる。最適バイアス(r が最大になるバイアス)のときは(5.12)式から

$$\left(\frac{1}{C} \frac{dC}{dV} \right)_{\max} = - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{V_{1/2}} \quad (8.23)$$

であるからこれを用いると

$$(V_*)_{\min} = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{V_{1/2}}{Q} \quad (8.24)$$

となる。

発振特性を論ずる場合には β の項を無視することはできない。この場合についても文献(45)

に詳細に論じられているが、ここでは実験との対照に便利な文献(46)の方法にしたがってのべる。バイアスを加えられた非線型キャパシタの容量が

$$C(t) = C_0 + C_1 v_e + C_2 v_e^2 + \dots \quad (8.25)$$

の形であらわされるものとする。 v_e は励振電圧で $v_e = V_e \cos \omega_0 t$ とし、3乗以上の項を省略すると

$$\begin{aligned} C(t) &= C_0 + \frac{1}{2} C_2 V_e^2 + C_1 V_e \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} C_2 V_e^2 \cos 2\omega_0 t \\ &= C_0' + \Delta C_1 \cos \omega_0 t + \Delta C_2 \cos 2\omega_0 t \end{aligned} \quad (8.26)$$

となる。このとき共振回路に $v = V \cos (\frac{\omega_0}{2} t + \varphi)$ なる振動電圧が発生すると流れる振動電流は $\frac{d}{dt} [C(t)v]$ であるから、このうち $\frac{\omega_0}{2}$ の角周波数の成分のみをとりだすと

$$j \frac{\omega_0 C_0' V}{2} \{ e^{j(\frac{\omega_0}{2} t + \varphi)} + \frac{\Delta C_1}{2 C_0'} e^{j(\frac{\omega_0}{2} t - \varphi)} \}$$

となる。また一方振動電圧のため $C(t)$ はさらに変化を受けて増加する。その増加分 $C'(t)$ は

$$\begin{aligned} C'(t) &= \frac{1}{2} C_2 V^2 + C_1 V \cos (\frac{\omega_0}{2} t + \varphi) + \frac{1}{2} C_2 V^2 \cos (\omega_0 t + 2\varphi) \\ &= \Delta C_2' V^2 + \Delta C_1' V \cos (\frac{\omega_0}{2} t + \varphi) + \Delta C_2 V^2 \cos (\omega_0 t + 2\varphi) \end{aligned} \quad (8.27)$$

となる。ただし

$$\Delta C_1' = \frac{\Delta C_1}{V_e}, \quad \Delta C_2' = \frac{\Delta C_2}{V_e^2} \quad (8.28)$$

である。したがってこの容量増加と振動電圧との相互作用で $\frac{d}{dt} [C'(t)v]$ なる振動電流が流れるが、このうち $\frac{\omega_0}{2}$ の角周波数の成分のみに着目すると

$$j \frac{\omega_0 C_0' V^3}{2} \{ \frac{\Delta C_2'}{2 C_0'} e^{j(\frac{\omega_0}{2} t + \varphi)} + \frac{\Delta C_2'}{4 C_0'} e^{j(\frac{\omega_0}{2} t + \varphi)} \}$$

となる。したがってパラメトロンの安定条件を満足させる特性方程式は次のようになる。

$$\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{j\frac{\omega_0}{2}L} + j\frac{\omega_0}{2}C'_0\right) = -j\frac{\omega_0}{2}\left(\frac{\Delta C_1}{2}e^{-j2\varphi} + \frac{3}{4}\Delta C_2V^2\right) \quad (8.29)$$

この式を図にかくと第8.2図

のようになる。すなわち微小振幅

の場合原点を中心とする半径

$\frac{\omega_0}{2}\frac{\Delta C_1}{2}$ の円内に $\left(\frac{1}{R} + j\frac{\omega_0}{2}C'_0\right) + \frac{1}{j\frac{\omega_0}{2}L}$ の点が存在すれば

発振するが、一度発振して大振幅となれば原点から $\frac{3}{2}\Delta C_2V^2$

だけ下にずれA点で交って安定状態になる。これよりみると $\left(j\frac{\omega_0}{2}C'_0 + \frac{1}{j\frac{\omega_0}{2}L}\right)$ なる

サスセプタンスが負である場

合、小振幅ならば発振条件を

満足しないが、大振幅ならば

満足するという領域ができて三値パラメترون領域を生ずることがわかる。いいかえると ω_0

の低い方でこの条件が満足される。

次に発振電圧を求めよう。定常状態に達したとすると

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\left(\frac{\omega_0}{2}\right)^2 LC'_0} &= 1 - \alpha' & , & & \frac{1}{\frac{\omega_0}{2}C'_0 R} &= \mu' \\ \frac{\Delta G}{C'_0} &= \tau & , & & \frac{\Delta C'_2}{2C'_0} &= \beta' \end{aligned} \right\} \quad (8.30)$$

とにおいて(8.29)式に代入すると

$$(\alpha' + 3\beta'V^2) - j\mu' = -\frac{\tau}{2}e^{-j2\varphi} \quad (8.31)$$

となる。 V^2 についてとくと

$$V^2 = \frac{1}{3\beta'} \left(\sqrt{\frac{r^2}{4} - \mu'^2} - \alpha' \right) \quad (8.32)$$

となる。上記解析から明らかなように、パラメトロンが発振条件ならびに発振特性は r 、 β および $Q (= \frac{1}{\mu'})$ によって支配される*。

r や β は非直線キャパシタのバイアス特性がわかると近似的には (8.9) 式から導くこともできるが、正確な値は実験的に求める必要がある。非直線キャパシタは (8.26) 式であらわされるから、 ω_0 の角周波数で励振された非直線素子に ω の角周波数をもつ微小振幅の電圧 $V e^{j\varphi t}$ を供給するとき流れる電流は

$$\begin{aligned} I &= \frac{d}{dt} [C(t) V e^{j\omega t}] \\ &= j\omega C_0' V e^{j\omega t} + j(\omega_0 + \omega) \frac{\Delta C_1}{2} V e^{j(\omega_0 + \omega)t} \\ &\quad - j(\omega_0 - \omega) \frac{\Delta C_1}{2} V e^{-j(\omega_0 - \omega)t} + j(2\omega_0 + \omega) \frac{\Delta C_2}{2} V e^{j(2\omega_0 + \omega)t} \\ &\quad - j(2\omega_0 - \omega) \frac{\Delta C_2}{2} V e^{-j(2\omega_0 - \omega)t} \end{aligned} \quad (8.33)$$

となる。いま

$$\omega = \frac{\omega_0}{2} - \delta\omega$$

とすると

$$\omega_0 - \omega \simeq \omega$$

となるので、第3項と第1項をそれぞれ選択測定してその比を求めると

$$\frac{r}{2} = \frac{\Delta C_1}{2C_0'}$$

として r が求まる。また $\omega = \frac{\omega_0}{2} - \delta\omega$ の電圧を供給したとき

-
- * パラメトロン発振の立上りの時定数，発振時の位相角，発振が定常状態に達したときの位相角等も求めることができる。(付録E参照)

$$\text{第1項: } j\left(\frac{\omega_0}{2} - \delta\omega\right) C_0' V e^{j\left(\frac{\omega_0}{2} - \delta\omega\right)t} \quad (8.34.a)$$

$$\text{第5項: } j\left(-\frac{3\omega_0}{2} + \delta\omega\right) \frac{\Delta C_2}{2} V e^{j\left(\frac{3\omega_0}{2} - \delta\omega\right)t} \quad (8.34.b)$$

となり、また $\omega = \frac{3\omega_0}{2} + \delta\omega$ の電圧を供給すると

$$\text{第1項: } j\left(\frac{3\omega_0}{2} + \delta\omega\right) C_0' V e^{j\left(\frac{3\omega_0}{2} + \delta\omega\right)t} \quad (8.34.c)$$

$$\text{第5項: } j\left(\frac{\omega_0}{2} - \delta\omega\right) \frac{\Delta C_2}{2} V e^{j\left(\frac{\omega_0}{2} - \delta\omega\right)t} \quad (8.34.d)$$

となるから (d) と (a) の比、あるいは (b) と (c) の比をとると

$$\beta = \frac{\Delta C_2}{2C_0'}$$

が求められる。例えば励振電圧を 2Mc. として微小振巾の 990 kc の信号電圧を加えたときの 1010 kc の成分と 990 kc の成分の比をとると $r/2$ が求まり、3010 kc の信号を加えたときの 990 kc の成分と 990 kc の成分を加えたときの 990 kc の成分の比をとると β が求まる。

8.2.2 非線型キャパシタの材質と構造

パラメータ励振に関する実験には第7章で述べた BaTiO₃ 系磁器を使用したのが、比較的良い結果が得られたのは (Ba, Pb)(Sn, Ti)O₃ 系磁器でここではこの固溶体に関する実験結果について述べる。

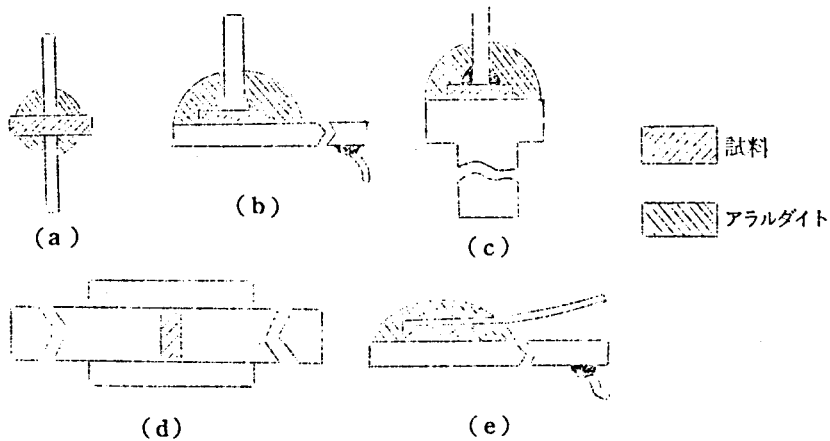
一般にパラメトロン素子に要求される特性は (8.17), (8.19), (8.22) および (8.32) 式からわかるように r が大きく Q の大きいことである。また β は発振するときの過渡状態に係する因子、すなわち演算速度を左右するもので、適当な大きさが望まれる。

さて試料の構造であるが、厚みは可能なかぎり薄くして使用するので電極面積はできる限り小さくしないと容量は過大となる。インダクタンスに直径 14mm のフェライトコアを用い、励振周波数を 2Mc 前後としたので、キャパシタの容量は 130~150 pF になるように加工した。初誘電率の値は 5,000~10,000 であったので、厚さ 0.2mm 程度に研磨した磁器の両面に銀電極を焼付け、ダイヤモンドカッターで一辺約 1mm の角板に切断して使用した。リード線のとりつけ方としては第 8.3 図に示すような種々の方法を採用した。(a) は銀電極に直

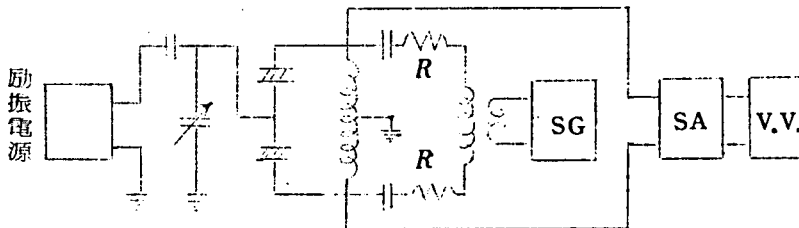
接リード線を半田付けする方法，(b) は銅板上に磁器をおき適当な治具を用いてリード線を圧着し，アラルダイトのような接着剤でモールドする方法，(c) は上面の平たい銅箔を用いて上と同様にモールドする方法，(d) ガラス管内に納めたもの，(e) は銅板と銅箔を用いてモールドしたものである。銅板や銅棒を用いるのは熱の放散をよくするためである。

8.2.3 素子の r 、 β および Q の測定

前記の理論にしたがい第8.4図に示すような回路を用いて試料の r と β を測定した。すなわち試料にDCバイアスと約2 Mcの励振電圧を印加し，標準信号発生器SGから高抵抗 R を通して微小振幅の990 kcを供給し，選択増巾器SAにより1010 kcと990 kcを逆増巾してその比より r を求めた。また β の測定にはSGより3010 kcと990 kcを供給した場合のそれぞれの990 kcを求めてその比をとった。厚み約0.2 mm， $V_{1/2}$ が140 Vの試料に対



第8.3図



第8.4図

する r および β の測定結果の一例を第 8.5 図と第 8.6 図に示す。比較のため (8.7) および (8.9) 式を用い $\omega = \omega_0$ として下記により計算した値を点線で示した。

$$r = -\frac{V_e}{C_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} = \frac{3V_b V_e}{V_{1/2}^2} \left(1 + 3 \frac{V_b^2}{V_{1/2}^2} \right)^{-1} \quad (8.35)$$

$$\beta' = -\frac{1}{8C_b V_b} \left(\frac{dC}{dV} \right)_{V_b} = \frac{3}{8V_{1/2}^2} \left(1 + 3 \frac{V_b^2}{V_{1/2}^2} \right)^{-1} \quad (8.36)$$

両者の一致はかなり良好で近似的にはこれらの式を用いて差支えないことがわかる。最適バイアス (r が最大になるバイアス) に対しては (8.23) 式を用いて

$$r = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{V_e}{V_{1/2}} \quad (8.37)$$

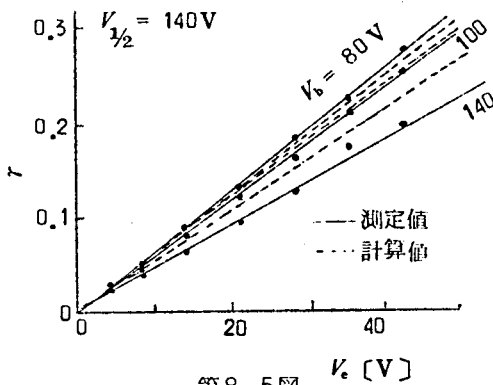
$$\beta' = \frac{3}{16} \frac{1}{V_{1/2}^2} \quad (8.38)$$

すなわち、上記の $V_{1/2} = 140$ V の試料に対しては

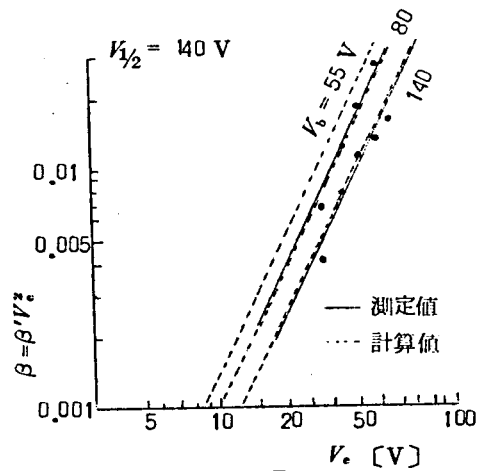
$$r = 0.0062 V_e \quad (8.39)$$

$$\beta' = 0.0000096 \quad (8.40)$$

となる。なお r と β ($=\beta' V_e^2$) は (8.35) と (8.36) 式から明らかなように $V_b/V_{1/2}$ と



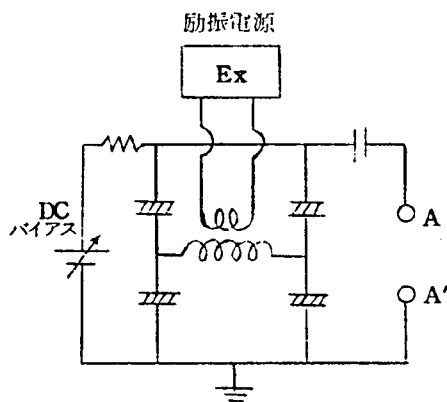
第 8.5 図



第 8.6 図

$V_e/V_{1/2}$ を変数と考えた方がより普遍的な関係式で与えられることになる。

次に Q の測定であるが、第 8.7 図に示すように試料に DC バイアスおよび励振電圧を加え、 A, A' を測定端子として Q メータや測広インピーダンスブリッジにより Q を測定することができる。* 並誘電体の Q はフェライトのそれと比べて一般にかなり高いが、 Q の小さいものでも微小電圧用真空管電圧計を併用して Q メータによりかなり正確に Q の値を求めることができる。励振を約 2 Mc とし 1 Mc 前後で測定した Q および C の励振電圧特性を DC バイアスを



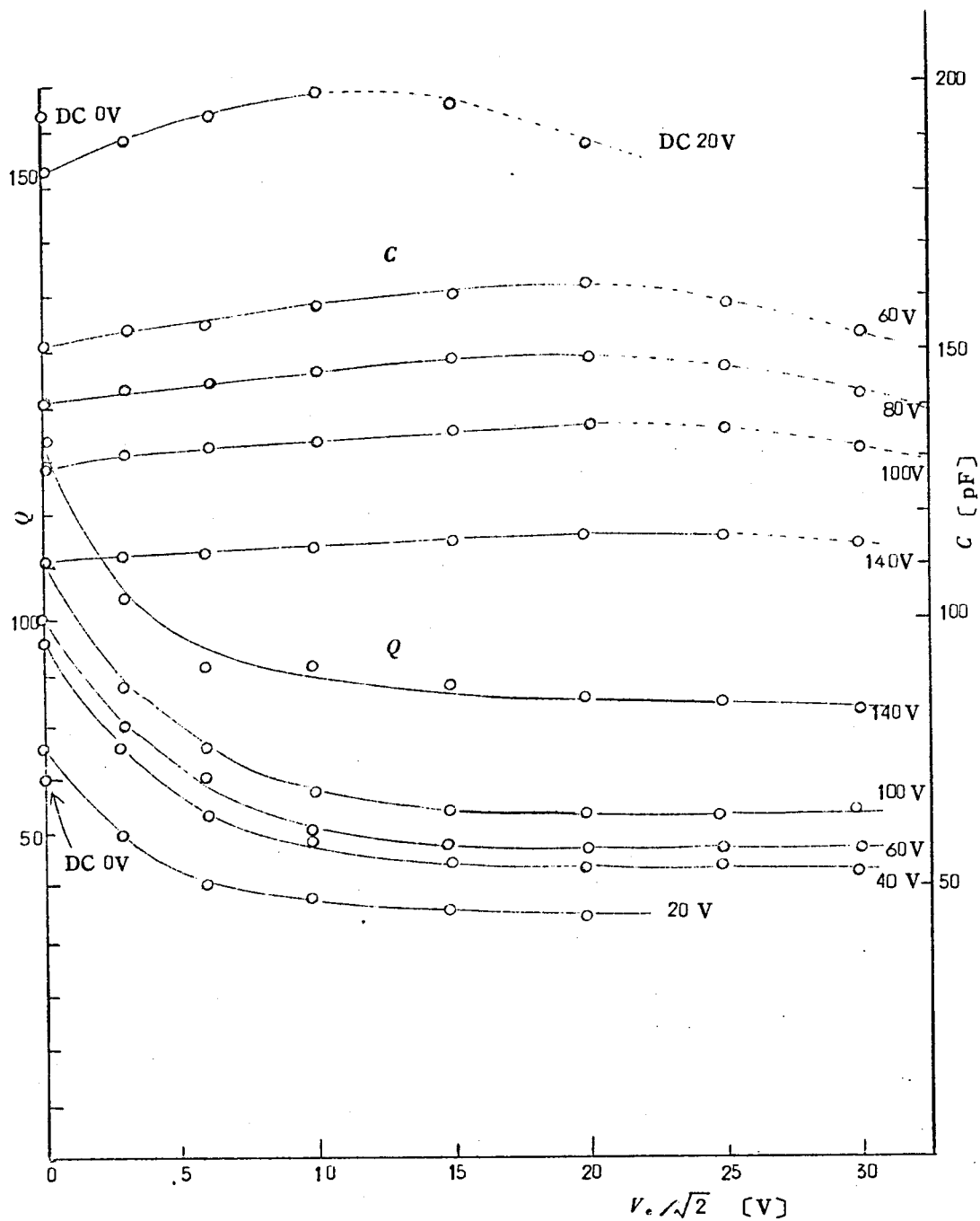
第 8.7 図

パラメータとして示したものが第 8.8 図である。 C の増加分は V_e^2 に比例する筈で、実験結果では V_e の小さい範囲でこの傾向がみられ、 V_e の大きいところでは C の値が低下している。この原因は発熱による温度上昇と考えられる。

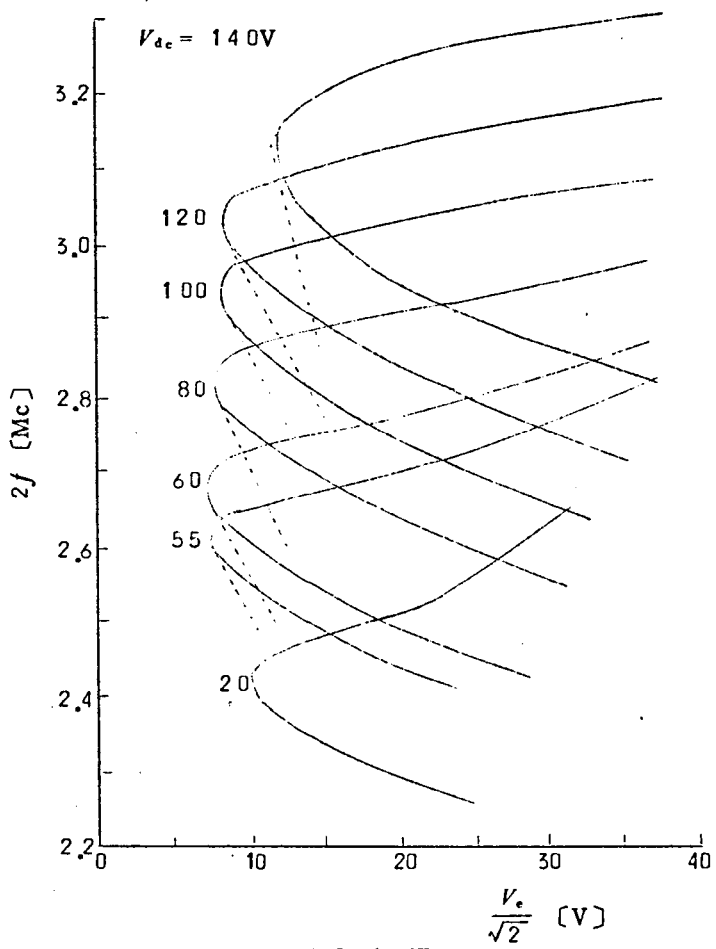
8.2.4 発 振 特 性

第 8.9 図に示す回路により一定周波数で励振電圧を変化する方法を用いて測定した発振特性の一例を第 8.10 図に示す。同図では DC バイアスをパラメータにとつてある。使用した試料の厚みは約 0.2 mm、 $V_{1/2}$ は 140 V でフェライトコア (TDK-MD-14, $Q \sim 130$) を使用したが、 L_1 と L_2 (第 8.11 図参照) の相互誘導係数は 1 にならないので L において電圧降下を生じ C_1 と C_2 に加わる電圧は励振の電源電圧より低くなる。実際に試料に加わる電圧は第 8.12 図のような回路で測定した。前述のように発振が開始すると実効容量が増加するので三値領域は低周波側にあらわれる。第 8.13 図は同じ試料の DC バイアス 80 V に おける発振電圧の測定結果であるが、発振周波数一定の曲線はおおむね平行な直線群となる。第 8.14 図は DC バイアス 80 V のときの発振特性を示すが、発振領域中に記入した数字は第 8.13 図の直線群より求めた発振電圧を示すもので、励振周波数一定の場合は励振電圧とともに増大し、また励振電圧一定の場合は周波数の高い側が最低で、低周波側に行くほどおおむね直線的に高くなる。これらは前記の解析結果より予想されるものとよく一致する。すなわち発振に要する

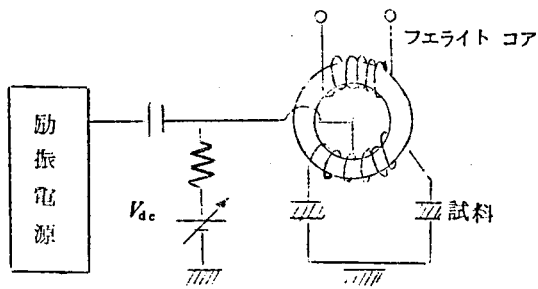
* 平衡回路として強い励振電圧が A, A' 端子にでないように考慮してある。



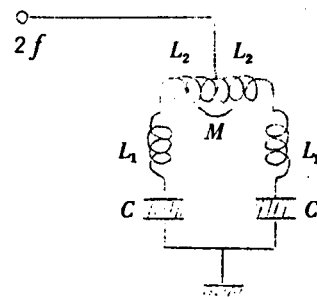
第8.8图



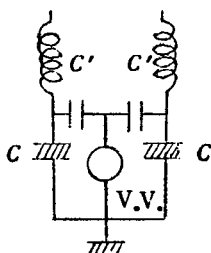
第8.10図



第8.9図



第8.11図



$C \approx 100 \text{ pF}$
 $C' \approx 12 \text{ pF}$
 $V.V.$ の入力容量
 $\approx 35 \text{ pF}$

第 8.12 図

最小励振電圧は (8.24) 式より $Q = 45$ として

$$(V_e)_{\min} = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{V_{1/2}}{Q} = 7.2$$

発振領域は (8.20) 式から

$$\frac{2\Delta\omega}{\omega} \approx \left(\frac{r^2}{4} - \frac{1}{Q^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{3}{16} \frac{V_e^2}{V_{1/2}^2} - \frac{1}{Q^2} \right)^{1/2}$$

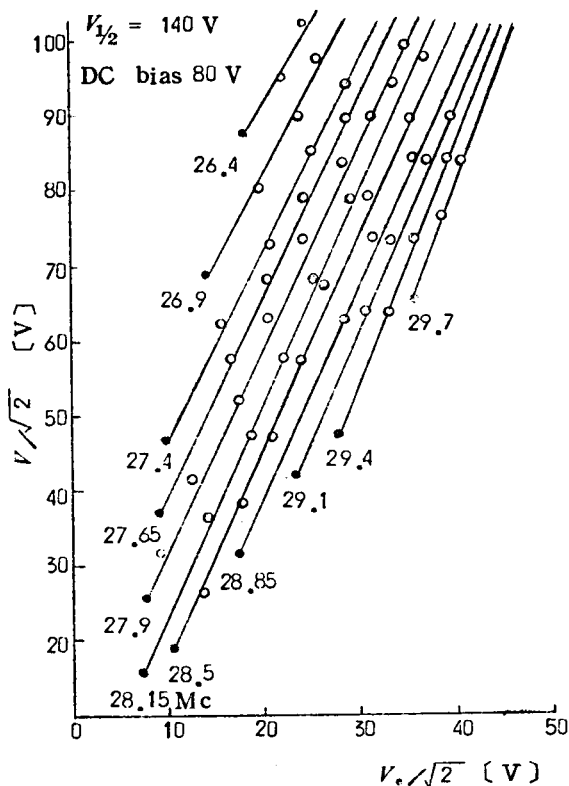
となるが、 V_e の大きいところでは Q^2 の項は近似的に無視できるので、

$$\frac{2\Delta\omega}{\omega} \approx \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{V_e}{V_{1/2}}$$

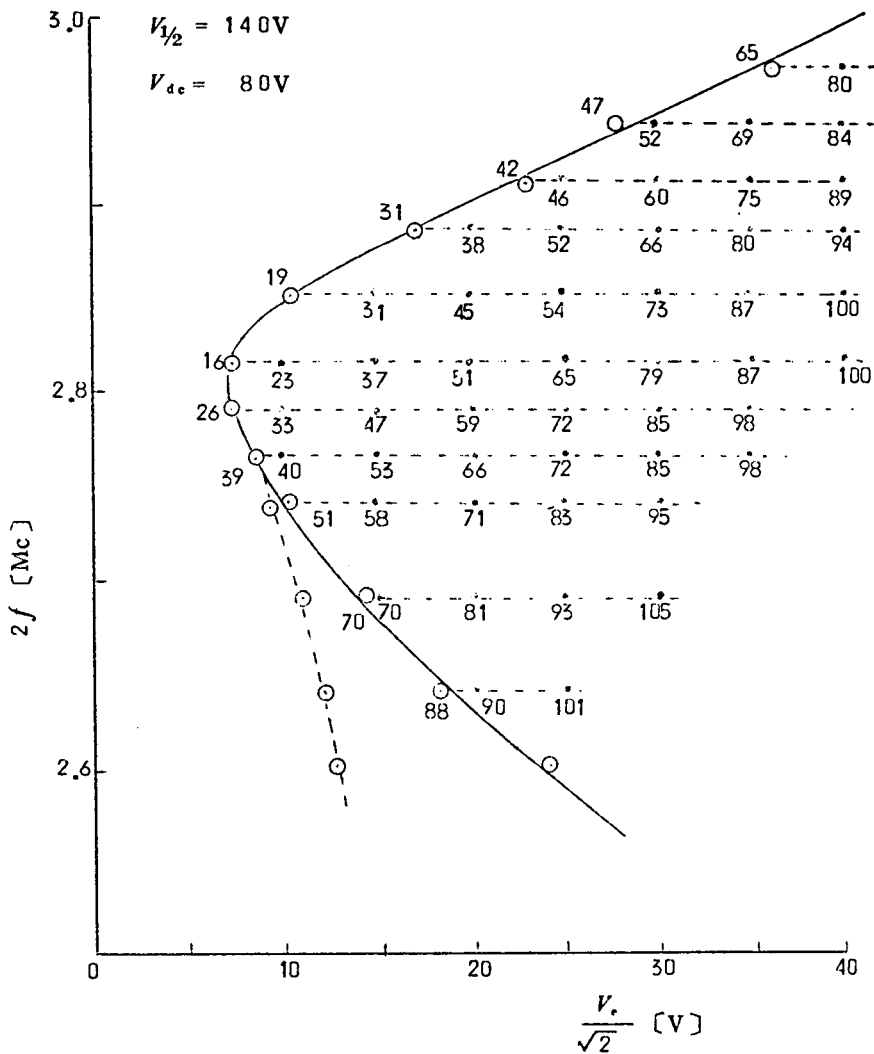
となる。 $\frac{V_e}{\sqrt{2}} = 20 \text{ V}$ および 30 V における値はそれぞれ 0.087 および 0.13 で第 8.14 図から求めた値はそれぞれ 0.094 および 0.14 である。

次に発振電圧は (8.32) 式で与えられるが、この試料の β' の値として (8.40) 式の値を採用すると

$$V_e \approx 3.46 \times 10^4 \left\{ \left(\frac{r^2}{4} - \frac{1}{Q^2} \right)^{1/2} - \alpha \right\}$$



第 8.13 図



第 8.14 図

となる。 $\alpha = 0$ とすると

$$V \simeq 186 \left(\frac{r^2}{4} - \frac{1}{Q^2} \right)^{1/4} = 186 \left(\frac{3}{16} \frac{V_{1/2}^2}{V_{1/2}} - \frac{1}{Q^2} \right)^{1/4}$$

Q および α を考慮して計算すると実測値とある程度一致することがわかる。たとえば $V_r = \sqrt{2} \times$

20 V, $Q = 45$ とすると

$$V \approx 54 \text{ V}$$

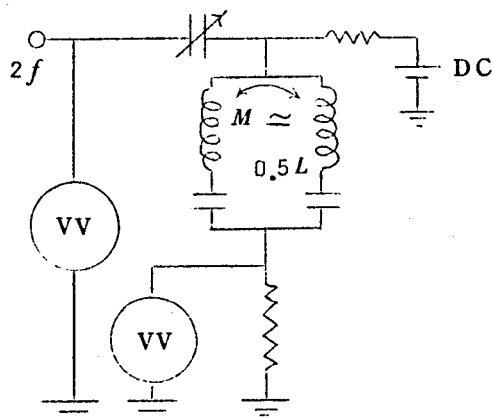
となり、第8.14図からは51～59 Vとなる。

次に発振電力であるが第8.14図からもあきらかなように発振電圧が励振電圧の2～4倍も大きいので、励振電圧のみから計算される消費電力の1.5倍～3倍程度の電力が消費されることになる。たとえば $Q = 30$ と仮定すると上記の試料で励振電圧のみにとづく誘電体損失は

$$W = 2 \times \frac{1}{2} \omega C V_e^2 \times \frac{1}{Q} = \frac{1}{30} \omega C V_e^2$$

となり、 $\omega = 2\pi \times 2 \times 10^6$, $C = 10^{-10} \text{ F}$ とすると $\frac{V_e}{\sqrt{2}}$ が10 Vのとき8.4 mWとなる。
発振電圧による消費電力を考慮すると

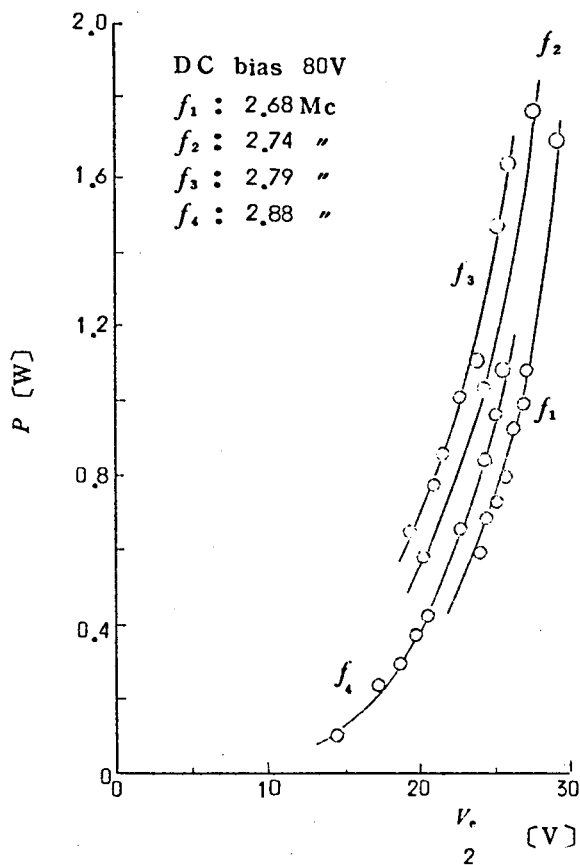
の1.5～3倍程度の電力が消費されることになる。第8.15図は消費電力を測定するのに使用した回路で、励振回路と発振回路を同時に同調させたとき電源側からみたパラメトロン回路が純抵抗となることを利用したものである。第8.16図はこの回路による実験結果の一例で、実験結果は上記の概算値より相当大きくなっているが、これはフェライトコアの消費電力も同時に測定していること、および高電圧では両者の Q の値がさらに低下すること等にもとづくものと考えられる。



第8.15図

8.2.5 考 察

BaTiO₃系磁器非直線素子を用いたパラメトロンでは2 Mc 程度で励振する場合DCバイアス50～120 V の範囲で、励振電圧10 Vで充分発振し発振電圧も無負荷で20～30 Vが得られるので、充分動作させ得る。しかし消費電力がフェライトに比べて著しく大きく（フェライトでは10 mW程度）現在のところでは実用性は全くないといえる。一方半導体の障壁容量を用いたパラメトロンは非直線性も大きく、消費電力も小さい（1 mW以下）ので有望で、



第8.16図

とくにきわめて高い周波数でも発振が確認されておりメーザ関係にも使用されている。ただ経済的問題と安定度の問題が残されている。BaTiO₃半導体の障壁容量を用いたパラメトロンについても実験を行なったが、発振と同時に発熱のために障壁が破壊されるようで、安定な発振状態は確認できなかった。

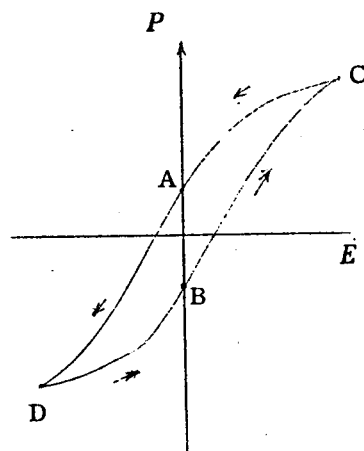
8.3 記憶素子への応用^(A23)

強誘電体を用いた記憶素子としてはすでに単結晶の矩形状履歴特性を用いるものが知られている。磁器は単結晶のような矩形履歴特性を望むことができないのでこの方面の応用はほとんど考えられていなかった。最近フェライト磁器を用いて残留磁化と非直線性とを巧みに利用する全く新しい方法が考案された⁽⁴⁷⁾。これと同じ原理で残留分極と非直線性とを利用すれば強誘

電性磁器でも充分その役割を果たす可能性がある。従来の記憶装置は主としてパルスで動作させる方法であるが、これに対して新しい方法は位相を利用するものでとくにパラメترون回路に適したものである。筆者は材料的な面からどのような特性の材料がこの記憶素子に適するかを見出すための基礎的実験を行なった。

8.3.1 動作原理

強誘電性磁器は一般に第8.17図に示すような履歴特性を有しており、ある方向に分極電圧を加えると電圧をとり去っても残留分極が残りキュリー温度以上に加熱する等の処理を施さない限り相当長時間保持される。今残留分極AあるいはBの状態に残留分極のある試料に周波数 $f/2$ の高周波電圧を印加すると分極はそれぞれ履歴曲線のA'-A-A''-A-A'あるいはb'-B-B''-B-B'に沿って(第8.18図参照)周波数 $f/2$ で変化する。その際分極の変化に対応した電荷の移動、すなわち充放電電流が流れ直列に抵抗を挿入すればその両端には電流に比例した電圧があらわれる。A点およびB点の近傍における印加電圧Eと分極Pとの関係が簡単に



第8.17図

$$\begin{aligned} P_A &= a + bE - cE^2 \\ P_B &= -a + bE + cE^2 \end{aligned} \quad (8.41)$$

とあらわせるものとする。ただし $a > 0$, $b > 0$, $c > 0$ とする。

$$E = E_0 \cos \frac{\omega}{2} t \quad (8.42)$$

であるとき

$$P_A = \left(a - \frac{c}{2} E_0^2 \right) + b E_0 \cos \frac{\omega}{2} t - \frac{c}{2} E_0^2 \cos \omega t$$

$$P_B = \left(-a + \frac{c}{2} E_0^2 \right) + b E_0 \cos \frac{\omega}{2} t + \frac{c}{2} E_0^2 \cos \omega t \quad \left. \vphantom{P_B} \right\} \quad (8.43)$$

となり分極の変化に対応して流れる電流はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} I_A &= \frac{dP_A}{dt} = -b \frac{\omega}{2} E_0 \sin \frac{\omega}{2} t + \frac{c}{2} \omega E_0^2 \sin \omega t \\ I_B &= \frac{dP_B}{dt} = -b \frac{\omega}{2} E_0 \sin \frac{\omega}{2} t - \frac{c}{2} \omega E_0^2 \sin \omega t \end{aligned} \right\} \quad (8.44)$$

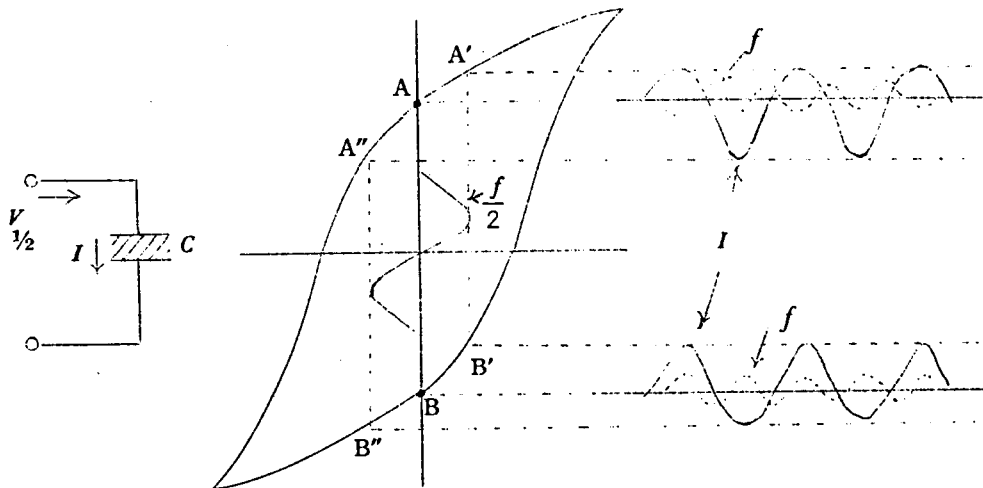
となる。すなわち周波数 $f/2$ の成分は互に同相にあらわれるが、周波数 f の成分は互に逆相にあらわれる。この様子が第 8.18 図に示される。(8.44) 式であらわされる歪波が同図で実線で示され、倍調波の f 成分を選択して取り出すと点線に示すようなものが得られる。この f 成分をパラメトロンの入力に加えると位相は弁別されかつ増巾される。

次に書込みの方式についてのべる。これには次の 2 種類が考えられる。

(1) 交流方式 (二周波法)

(2) 直流方式

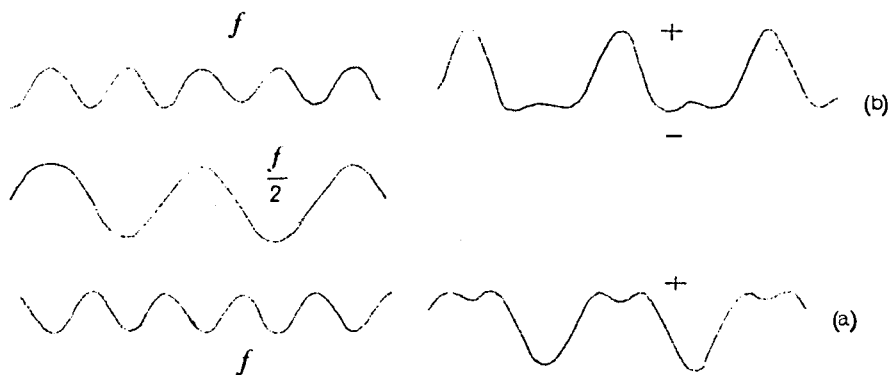
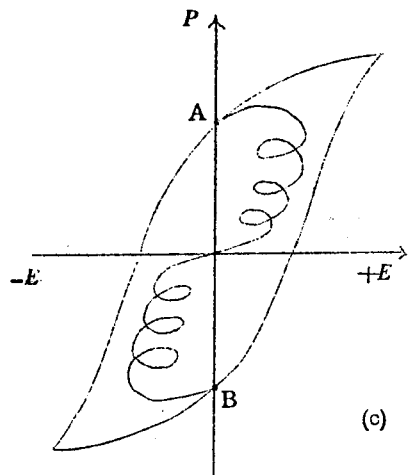
(1) の交流方式は二周波法ともいわれるもので、記憶すべき信号 (周波数 f) と $f/2$ の周



第 8.18 図

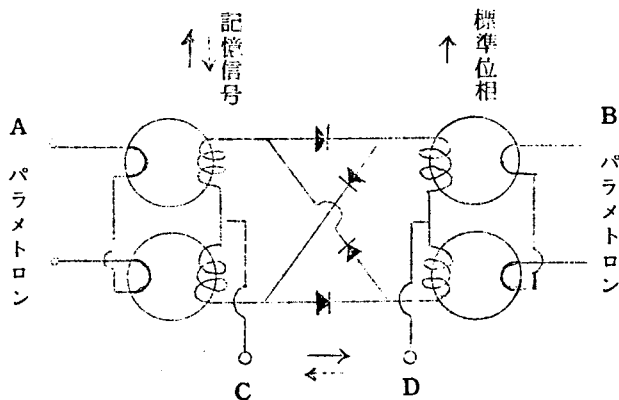
波数の交流を重ねると f の位相によって第8.

19図(a)(b)に示すような歪波ができる。図からあきらかなように正方向と負方向の振巾の大きさが異なるので、この歪波を数サイクル以上磁器に加えると同図(c)に示すようにある特定の方向に分極され、 f の位相により互いに逆方向に残留分極を生ずることになる。



第8.19図

(2)の方法は互いに 180° 異なる位相信号を互いに逆方向の直流に変換して磁器に加える方式である。パラメトロンからの位相信号を直流に変換する回路としてはたとえば第8.20図のような回路を用いればよい。同図でBパラメトロンはある標準の位相で共振しているパラメト



第8.20図

ロンである。いま記憶すべきAパラメトロンの信号がBの位相と同位相であるか逆位相であるかによってそれぞれC端子かあるいはD端子に正の直流が得られる。すなわち互いに 180° 位相の異なる信号が極性の異なる直流信号に変換される。さらに書込みを能率よく動作させるためにこの直流信号に高周波電圧を重ねる方法も考えられている。

8.3.2 記憶素子の特性測定法

記憶素子の動作特性を測定するために次の方法を採用した。

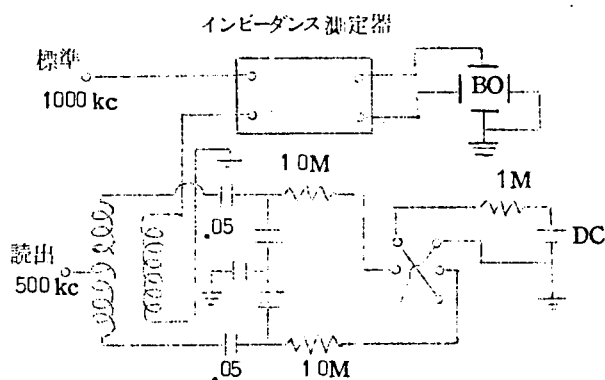
(1) 書込みには直流電圧を用いる。

(2) 読出しには500 kcと1000 kcの二重発振器*の500 kc成分を試料に加え、発生する高調波の1000 kc成分を選択測定する。

(3) 選択測定した

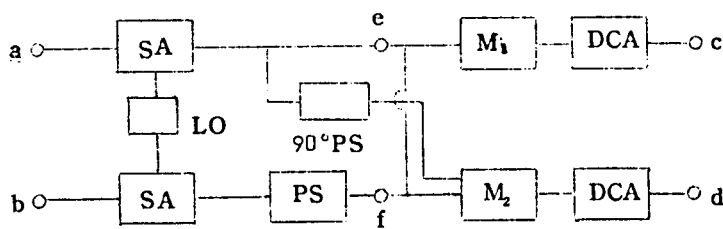
1000 kc は二重発振器の1000 kcと位相を比較する。

実験に用いた回路は第8.21図に示すようなもので、この図におけるインピーダンス測定器のブロック図が第8.22図に示してある。



第8.21図

第8.22図において
a, b端子に加えられた
入力はある周波数成分の



第8.22図

* 付録F参照

みが選択増巾器SAで受信される。いまe, f端子の電圧をそれぞれ

$$e \text{ 端子} \cdots E_1 \cos \omega t, \quad f \text{ 端子} \cdots E_2 \cos (\omega t + \varphi) \quad (8.45)$$

とおくと

$$\left. \begin{array}{l} \text{乗算回路} M_1 \text{ の入力} \quad E_1 \cos \omega t \times E_2 \cos (\omega t + \varphi) \\ \text{乗算回路} M_2 \text{ の入力} \quad E_1 \sin \omega t \times E_2 \cos (\omega t + \varphi) \end{array} \right\} \quad (8.46)$$

となり

$$\left. \begin{array}{l} M_1 \text{ の出力} \quad \frac{m_1}{2} E_1 E_2 \{ \cos (2\omega t + \varphi) + \cos \varphi \} \\ M_2 \text{ の出力} \quad \frac{m_2}{2} E_1 E_2 \{ \sin (2\omega t + \varphi) + \sin \varphi \} \end{array} \right\} \quad (8.47)$$

となる。 m_1 と m_2 は乗算回路 M_1 と M_2 の増幅度である。したがって直流増巾器DCAの出力は

$$\begin{array}{ll} c \text{ 端子} & \frac{m_1 d_1}{2} E_1 E_2 \cos \varphi \\ d \text{ 端子} & \frac{m_2 d_2}{2} E_1 E_2 \sin \varphi \end{array} \quad (8.48)$$

となる。ただし d_1 と d_2 はDCAの増巾度である。これらの出力をブラウン管オシログラフの垂直軸と水平軸に入れると、あらわれるスポットの位置からaとb端子入力の位相関係を判別することかできる。

たとえば

$0^\circ < \varphi < 90^\circ$ のときスポット位置は第1象限

b端子入力が 180° 異なるとき $(\varphi + 180)$ となり第3象限

にあらわれることになる。またスポットの位置はa入力を一定にしておけばb入力の大きさに関係するからあらかじめ較正しておけばb入力の大きさも測定できる。

さて第8.21図の回路で、切換スイッチによりある大きさの直流電圧を数秒間加えて試料に書き込みを行ない、次に切換スイッチを断にして500 kcの読出し電圧を印加する。このときこの読出し電圧中に含まれる高調波分が測定回路に入らないように平衡型回路としてある。し

たがって試料も特性のそろったものを2ケづつ用意した。

8.3.3 記憶素子の特性

記憶素子に用いられる材料に望まれることはつぎのとおりである。

(1) 適当な抗電力を有すること。すなわち余り大きいと信号の書込みがむづかしい。小さいときは記憶が失われ易くなる。

(2) 残留分極が大きい必要はないが、その付近での履歴曲線の曲りが大きいものほど良い。

(3) 誘電率の温度依存性が小さく、経時変化も少いことが望まれる。

(1)と(2)の条件からキュリー温度より低い温度で使用し、誘電率の直流電圧特性がなるべく急峻であることが望ましい。

BaTiO₃単結晶はパルス方式には用いられるが、位相方式では次の理由で好ましくない。

(1) 読出しのとき残留分極近傍のまがりか小さいため小さな励振では満足な出力が得られない。抗電力を越える程の大きな励振では記憶が破壊される。

(2) 特性の揃ったものを多量に製造することが磁器に比べて困難である。

以上の諸点を考慮に入れて第8.1表に掲げた試料を実験に供した。これらの試料の誘電率の温度特性が第8.23図に示される。各試料についての測定結果の一例が第8.24図と第8.25図に示される。これらは書込みの直流電圧をパラメータにとって出力電圧と読出し電圧との関係を示したものである。

第8.1表

試料番号	組 成			キュリー温度
	BaTiO ₃	BaSnO ₃	PbTiO ₃	
PS-15	70	15	15	約 25°C
SO-310	76.16	13.84	10	" 45 "
SO-610	79.40	10.60	10	" 78 "
B	100	0	0	" 117 "

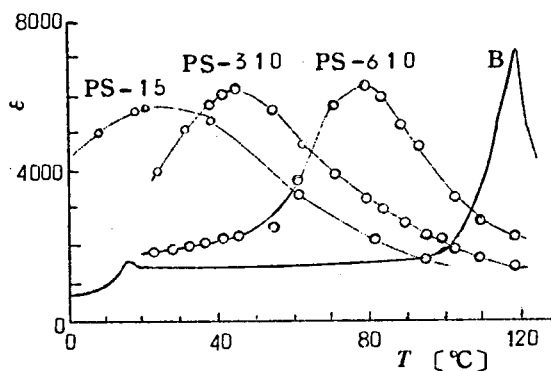
これらの測定結果から次のことがいえる。

(1) 実験に供した4種類の試料のうちで同じ読出し電圧に対する出力電圧はB-試料が一番大きい。

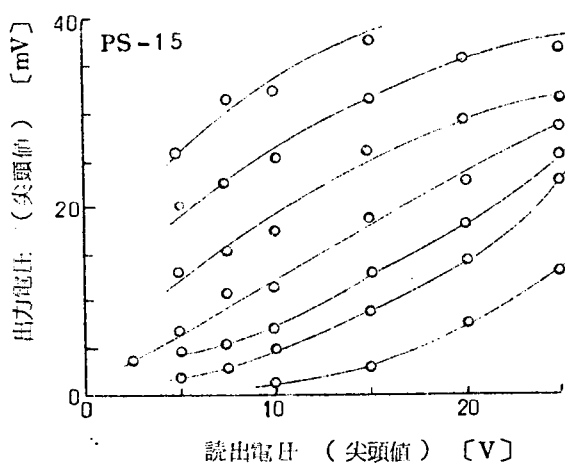
(2) しかし B-試料は抗電力がかなり大きいので、低い書込電圧では満足な結果が得られない。

(3) 他の試料はキュリー温度を低温に移行させているので、抗電力の値は B-試料より小さいが、履歴特性も著しくない。したがって記憶素子用材料は三成分系より、むしろ二成分系の方が適している。

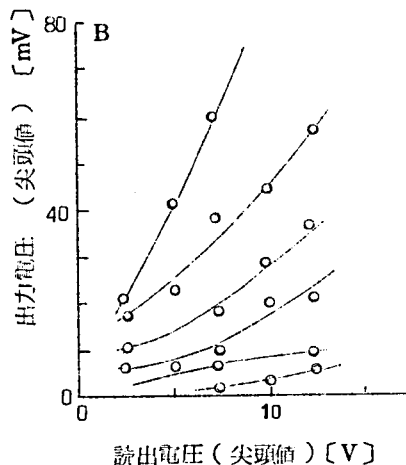
(4) 実験した範囲では書込電圧を増すと出力電圧は増す。



第 8.23 図



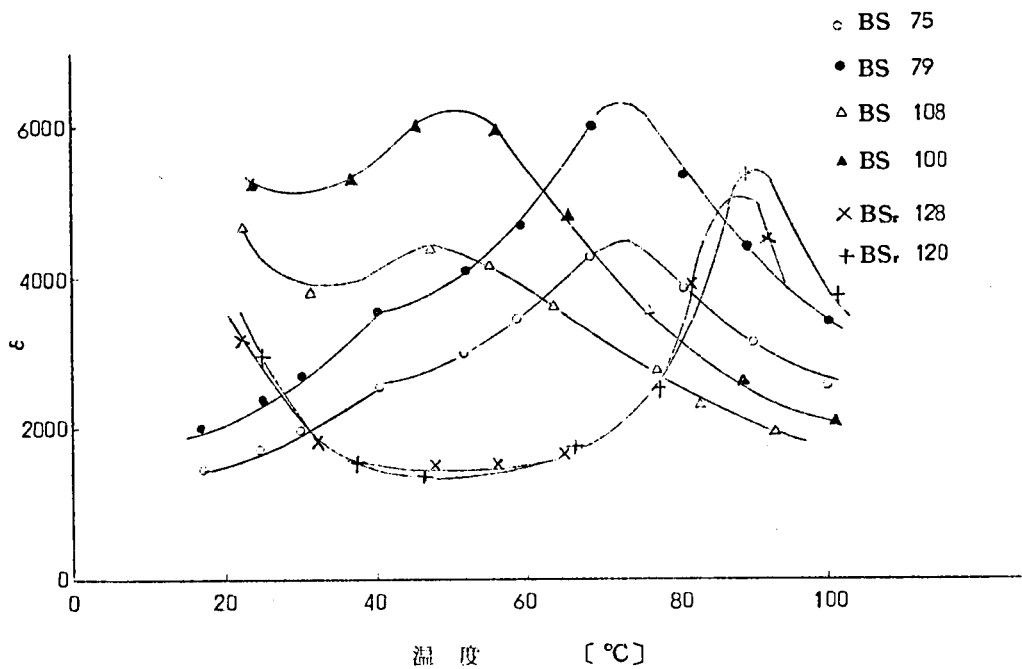
第 8.24 図



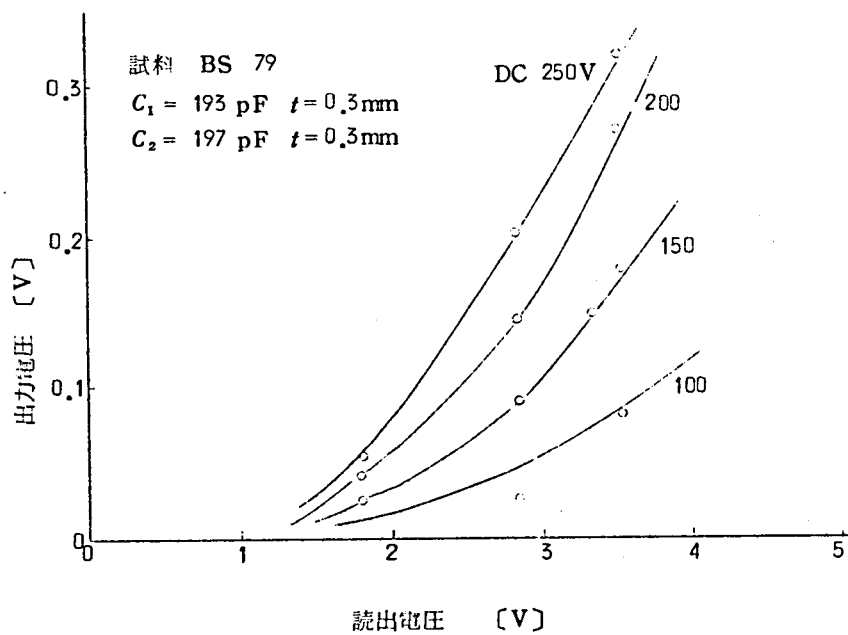
第 8.25 図

8.3.4 パラメトロン回路への応用

強誘電性磁器を用いた記憶素子を実際にパラメトロンに接続し、そのときの動作特性を測定した。前節の実験から記憶素子用材料には二成分系が良いということがわかったので、第 8.2 表に示す試料を試作した。焼成後 0.2 ~ 0.3 mm の厚みに研磨し、両面に銀電極を焼付けてのち約 1.5 mm の角板に切断して使用した。第 8.26 図はこれらの試料の誘電率の温度特性を示したものである。第 8.27 図は書込電圧をパラメータにとったときの出力電圧と読出電圧との関係を示した一例で、前節の第 8.24 図および第 8.25 図と比較すると明らかに二成分系試料の方が優れていることがわかる。



第8.26図

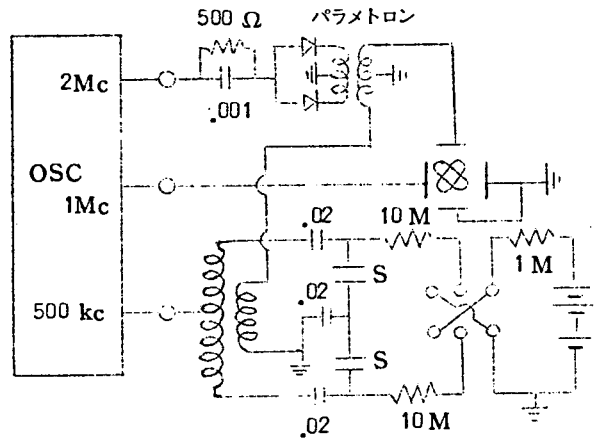


第8.27図

第8.2表

試料番号	組	成	焼成温度
BS 75	BaTiO ₃ 93%	BaSnO ₃ 7%	1350°C 2hrs
77			1370 "
79			1390 "
BS 100	BaTiO ₃ 90%	BaSnO ₃ 10%	1400 "
108			1380 "
BSr 120	BaTiO ₃ 88%	SrTiO ₃ 12%	1400 "
128			1380 "

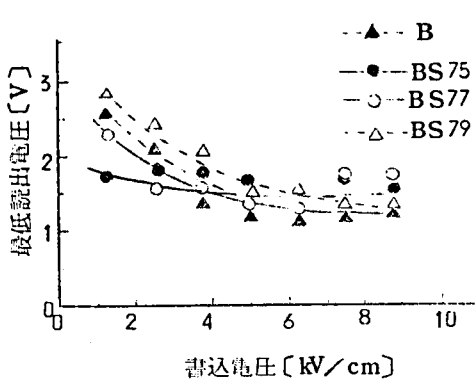
次に第8.28図は実験に使用した回路で、発振器は500kcの基本波より2倍および4倍の倍調波をとり出し、パラメトロンの励振に2Mc読出しの励振に500kcを用いた。また発振器の1Mcとパラメトロンの発振波形をそれぞれブラウン管の両軸に入れてリサーチ図形を画かせて位相を判別した。パラメトロンには半導体の障壁容量によるものを用い⁽⁴⁸⁾、記憶素子は出力側に500kcがあらわれないためにバランス型とし、書込みには直流を用いた。



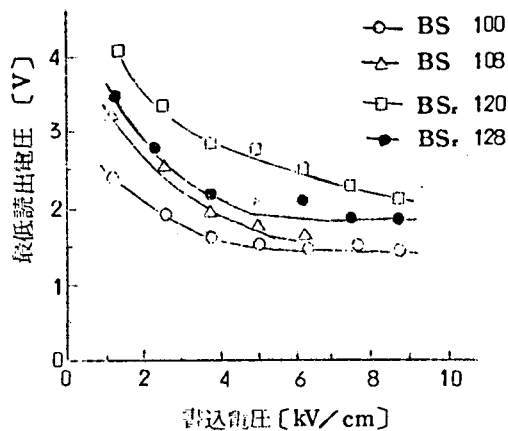
第8.28図

まづ記憶素子に直流電圧を数秒間印加したのち500kcの励振を加え、同時にパラメトロンの励振をも加えて確実にパラメトロンを一定の位相に引込ませるための最低の読出励振電圧を求めた。その結果の一例が第8.29図でパラメトロンの発振波と記憶素子からの f 成分の位相が一致した場合*についてである。この結果から書込電圧50V(2.5kV/cm)ぐらいで最低

* $f/2$ の周波数の読出電圧に対して発生する高調波の f 成分の位相関係は一定と考え、 $f/2$ の位相をずらして両者の一致をはかった。— 146 —



(a)

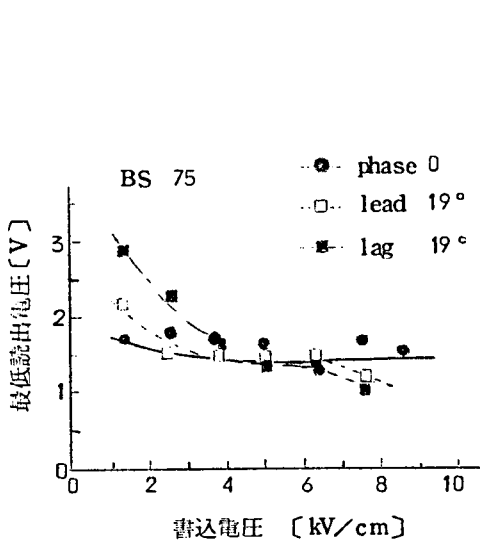


(b)

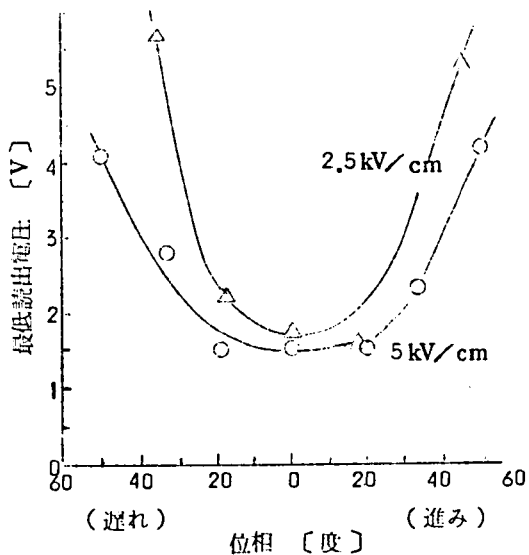
第8.29図

読出電圧には5 Vもあれば充分といえる。

次に500kcの読出励振電圧の位相をずらしてパラメトロン回路と記憶素子との間に位相差があるときの、引込に要する最低の読出電圧を求めた。第8.30図は位相を $\pm 19^\circ$ ずらしたときの測定結果である。また第8.31図は書込電圧を一定にして位相のずれに対する最低読出電圧を求めたものである。これらの結果から位相差にも多少の許容範囲があることがわかった。



第8.30図



第8.31図

8.3.5 考 察

以上述べた測定結果からパラメトロンに接続する場合、読出しに關する限り充分実用の可能性はあるといえる。残された問題は書込みである。とくに永い間にわたって同一方向にのみ書込みかつづいた場合、かなり大きい残留分極が残り第1部で述べたように磁器内部に空間電荷の移動を惹き起し、逆方向への分極反転を妨げるように働く。これに打勝って分極反転するために充分高い書込電圧を使用することは無意味で、残留分極の値も大きくなり、ますます分極反転が困難になる。

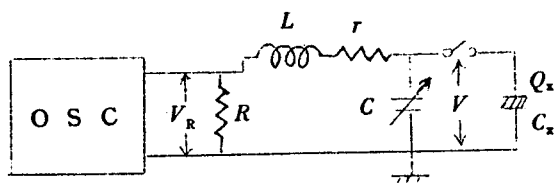
この方式の有利な点は読出しの際、パルス方式と異なり自働的に再生書込みが行われることである。すなわち読出操作により発生する出力電圧も歪波であるからそれが書込作用をするわけで、最初の残留分極を保持する方向に働くことがわかる。すなわち一種の記憶再生作用を有する。

8.4 高周波高電界を加えたときの非直線素子の特性 (A 24)

8.4.1 高周波高電界における BaTiO_3 系磁器の誘電的性質

BaTiO_3 系磁器がとくにパラメトロン等に使用されるとき、高周波の高電界にさらされる。事実パラメトロンの発振特性をとっていると強制冷却を行なわないときには試料が加熱されて発振周波数がずれるというようなことはしばしば経験する。市販されているQメータや高周波ブリッジを使用すると試料に加わる電圧はせいぜい数Vにすぎない。試料の厚みを薄くすればよいわけであるが、0.1mm以下にすることは技術的にも困難を伴うので100V/cm以上の電界を加えることがむづかしい。筆者は次に示すような特別の測定器を作成して2000V/cm程度の電界が試料に加わるようにして測定を行なった。

測定に用いられた回路は第8.32図に示すように通常のQメータと全く同じであるが、標準抵抗 R の値を10倍にしたものを作りこれに大電流(普通のQメータの数倍)を流してその両端に1V程度の高周波電圧を発生させるようにした。したがって試料の両端にはこの Q 倍の電圧が加わることになる。 R の抵抗値を高くとったために高い



第8.32図

Q を有する試料の測定精度は当然犠牲になるが今回の被測定試料の Q はあまり高くないので満足な結果が得られた。

R はマンガン線で作った無誘導抵抗でホイットストンブリッジで測定したところ 0.505Ω であった。高周波発振器OSCは $2\text{Mc} \sim 20\text{Mc}$ の範囲に可変で、 R には数Aの電流を流すことができる。 L には Q メータのコイルを用い、 C には 2000pF の標準空気コンデンサを用いた。まづ回路の同調をとり V_R と V （これを V_1 とする）を測定し、つぎに試料を C に並列に接続し R の端子電圧を V_R にあわせて同調をとり V （このときの値を V_2 とする）を測定する。

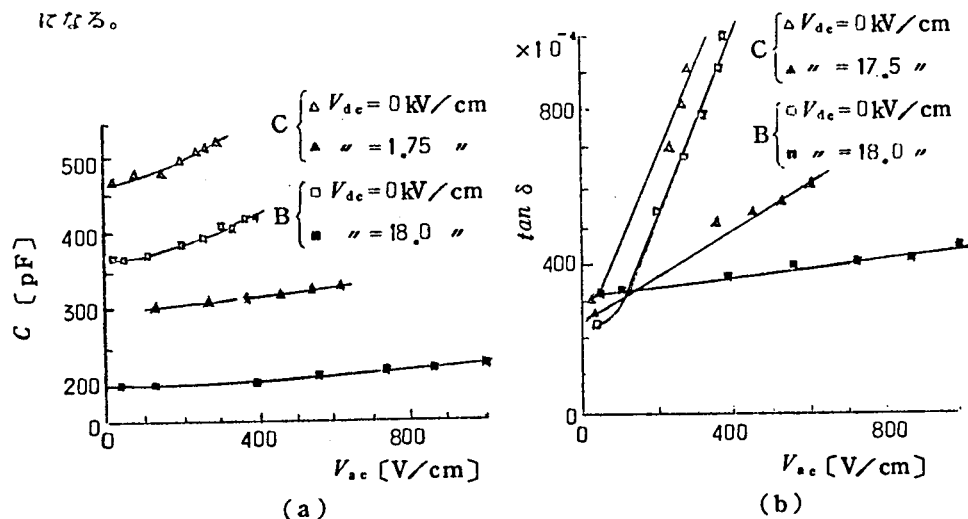
$$Q_1 = \frac{V_1}{V_R}, \quad Q_2 = \frac{V_2}{V_R} \quad (8.49)$$

とおくと次式から試料の容量 C_x および Q_x が求められる。

$$C_x = C_1 - C_2 \quad (8.50)$$

$$Q_x = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (8.51)$$

測定に用いられた試料は第8.3表に示される4種類である。第8.3.3図は試料BとCの測定結果で、(a)は測定電圧と容量変化(b)は測定電圧と $\tan \delta$ との関係を示したものである。非直線キャパシタに交番電界 v_e を加えると(8.25)式に示される変化をする。 v_e が $V \cos \omega t$ であらわされるときには(8.26)式からわかるように非直線素子の容量は次のようになる。



第8.3.3図

第8.3表

試料番号	組 成					厚 さ (mm)
	BaTiO ₃	CaTiO ₃	BaSnO ₃	PbTiO ₃	PbZrO ₃	
B	100	—	—	—	—	0.22
C	96	4	—	—	—	0.23
PS-320	62.1	—	17.9	20	—	0.18
PS-610	79.4	—	10.6	10	—	0.18

$$C(t) = (C_0 + \frac{1}{2} C_2 V^2) + C_1 V \cos \omega t + \frac{1}{2} C_2 V^2 \cos 2\omega t \quad (8.52)$$

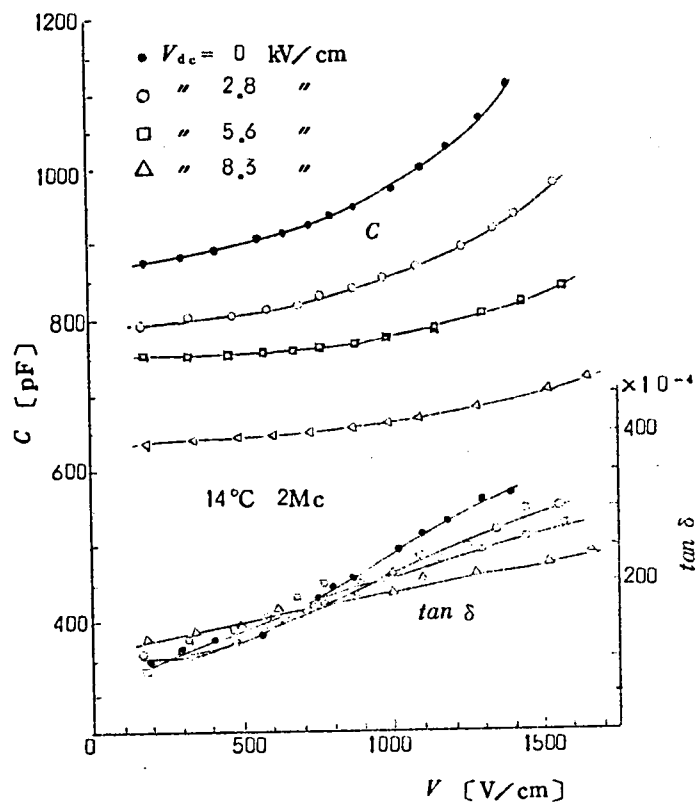
したがって容量は見掛け上 $\frac{1}{2} C_2 V^2$ だけ増加したことになる。測定結果から $\frac{1}{2} \frac{C_2}{C_0}$ を求めると第8.4表に示される値が得られる。また $\tan \delta$ の値はDCバイアスの影響を著しく受けることがわかる。試料Cは焼成が不十分のためか試料Bより大きい $\tan \delta$ を示した。

第8.34図はPS試料についてDCバイアスが0のときの測定結果である。PS-610の方がキュリー温度が高いために、ヒステリシス損失が大きく、 $\tan \delta$ は測定電界とともに著しく

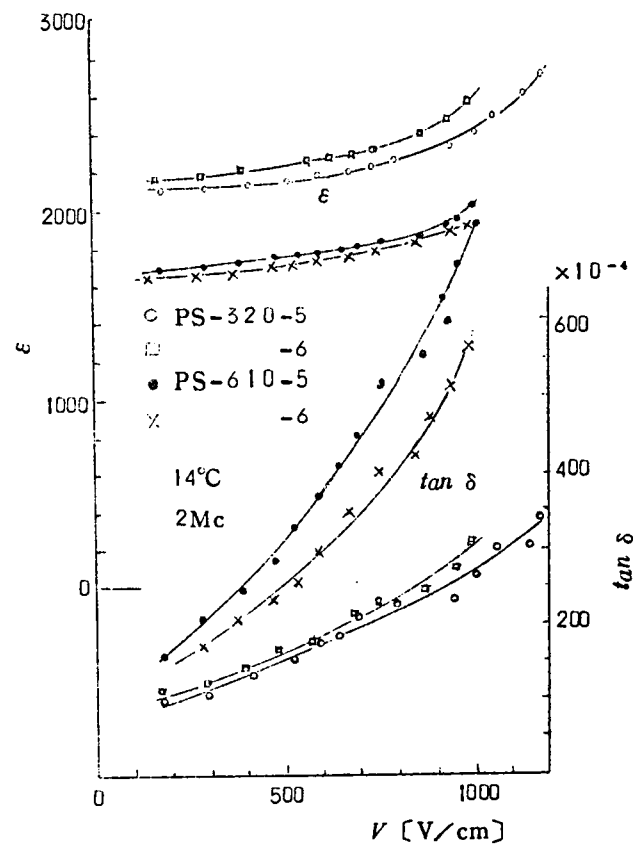
増加する。第8.35図はPS-320についてDCバイアスをパラメータにとったときの測定結果である。前と同様にこれらの結果から $\frac{1}{2} \frac{C_2}{C_0}$ を求めると第8.4表に示される値が得られた。これらの値は(8.40)式の β' と比べると約1桁程大きい。その理由は次のように考えられる。第8.2節の実験結果はキュリー温度が20℃付近にある材料についてであって(5.6)式が成立する。しかし第8.4表に掲げた試料はいずれもキュリー温度が高いため、(5.6)式が成立しない温度で測定したため約1桁程大きくでていると考

第8.4表

試料番号	D C バイアス	C ₀	$\frac{1}{2} \frac{C_2}{C_0}$
B	0	363	1.92×10^{-3}
	18	188	0.10 "
C	0	473	2.70×10^{-3}
	17.5	300	0.32 "
PS-610	0	690	0.45×10^{-3}
PS-320	0	872	0.35×10^{-3}
	2.8	784	0.27 "
	5.6	750	0.13 "
	8.3	635	0.13 "



第 8.35 图



第 8.34 图

えられる。またPS-320やPS-610では温度上昇とともに誘電率は増加するので、高電界による発熱を考えると実際の $\frac{1}{2} \frac{C_2}{C_0}$ より大きい値が得られる可能性がある。しかし試料Bでは温度上昇とともに誘電率は下り、試料Cではほとんど誘電率が変化しない。したがって $\frac{1}{2} \frac{C_2}{C_0}$ の値はキュリー温度以下の強誘電領域で大きく、キュリー温度に近づくにつれて小さくなる。この事はBaTiO₃系磁器の誘電率曲線の形と温度との関係からも予想される事である。

8.4.2 高周波電界におけるBaTiO₃半導体を用いた障壁容量の特性

BaTiO₃半導体を用いた障壁容量に交流電圧 $V \cos \omega t$ を加えると(7.5)式にしたがって容量は変化する。すなわち

$$C_p = \left[\frac{e \epsilon_r \epsilon_0 N_d}{2(V_d + V_b + V \cos \omega t)} \right]^{1/2} \quad (8.52)$$

この式をかきかえると

$$C_p = C' (1 + a \cos \omega t)^{-1/2} \quad (8.53)$$

となる。ただし

$$C' = \left[\frac{e \epsilon_r \epsilon_0 N_d}{2(V_d + V_b)} \right]^{1/2}$$

$$a = \frac{V}{V_d + V_b}$$

である。したがって測定周波数に対する等価容量 C_{eff} は $0 < a < 1$ の範囲で

$$\begin{aligned} C_{eff} &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} C_p d(\omega t) \\ &= \frac{2C'}{2\pi} (1+a)^{-1/2} \int_0^{\pi} \frac{1}{\left[1 - \frac{2a}{1+a} \sin^2 x\right]^{1/2}} dx \quad (8.54) \end{aligned}$$

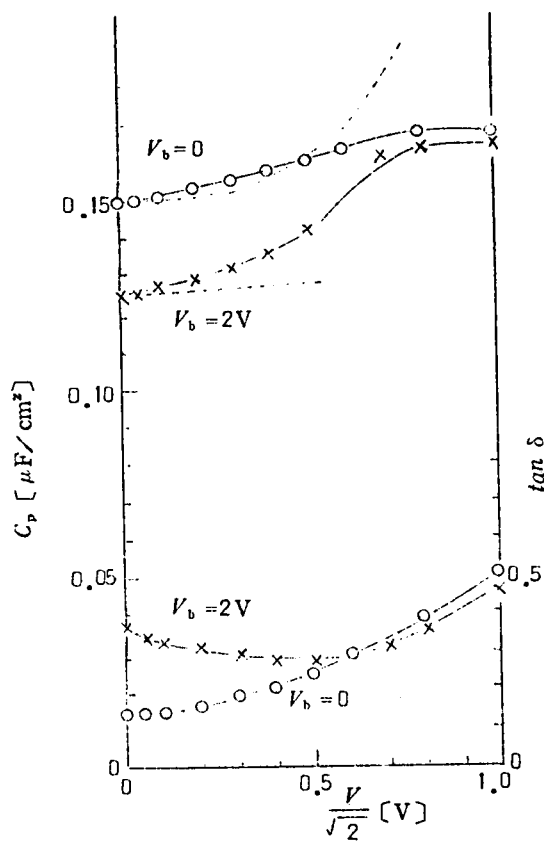
となる。 a と C_{eff}/C' との関係を(8.54)式から数値計算すると第8.5表のようになる。

第8.36図は実際に測定した結果(実線)と計算値(点線)とを比較対照したものである。

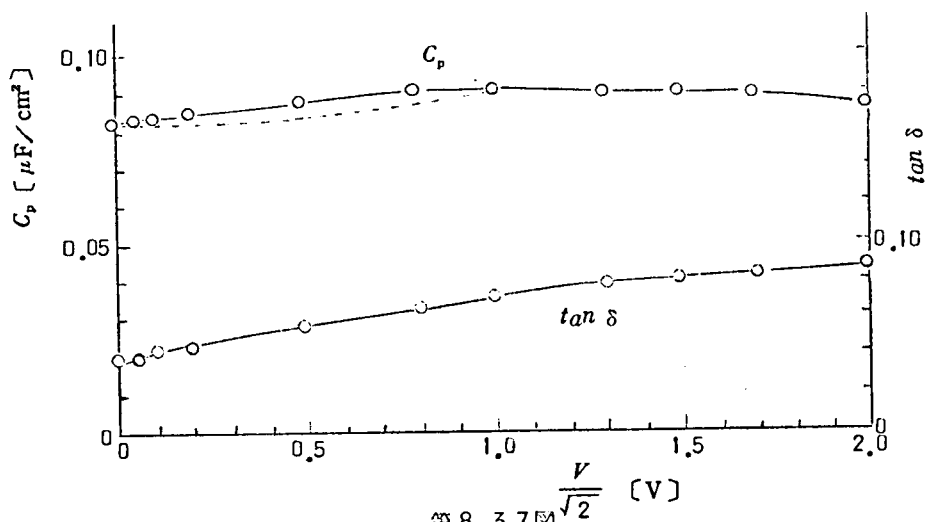
交流の振巾が大になると障壁の整流性のために逆方向に自己バイアスがかかることと、交流電圧が歪むために(8.54)式からずれることが考えられる。またDCバイアス2Vを外部から

第8.5表

a	C_{∞}/C'
0.035	1.0000
0.14	1.005
0.33	1.02
0.60	1.09
0.79	1.19
0.87	1.29
0.94	1.44
0.98	1.73



第8.3.6图



第8.3.7图

加えたときも第7.26図からわかるように逆方向でも電流は電圧とともに増加するので、自己バイアスを打消す方向に働いて容量は増す。 $\tan \delta$ の値も整流特性と関連して交流振巾とともに増減する。

次に両面に障壁容量をもったものに交番電界を加えると、一方が正方向のとき他方は逆方向に電界がかかることになり $\tan \delta$ は著しく改善される。第8.37図は実験結果を示したものである。

8.4.3 素子の厚みと誘電的性質との関係

いま種々の厚さの BaTiO_3 96% - CaTiO_3 4% 磁器に銀電極を焼付けたものと、銀ペイント*を塗布したものを用意して容量を測定した。銀ペイントを塗布したものは銀電極を焼付けたものに比べて容量は小さかった。これは磁器と電極との間に異物が介在するためとも考えられる。たとえば空気層やペイントの溶剤中に含まれる樹脂などの存在である。いまこれらの層による容量を C_2 、磁器の容量を C_1 とすると見掛けの容量 C' は

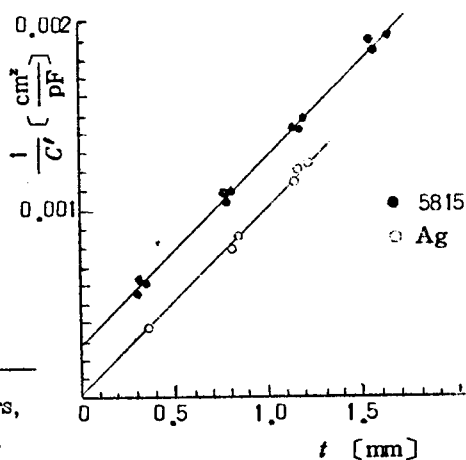
$$\frac{1}{C'} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (8.55)$$

となる。いま両電極間の厚みを l とし、上記の界面層の厚みは極めて薄いとして無視すると

$$\frac{1}{C'} = \frac{1}{C_2} + \frac{3.6\pi t}{\epsilon_1 A} \quad (8.56)$$

となる。ただし A は電極面積 [cm^2] で

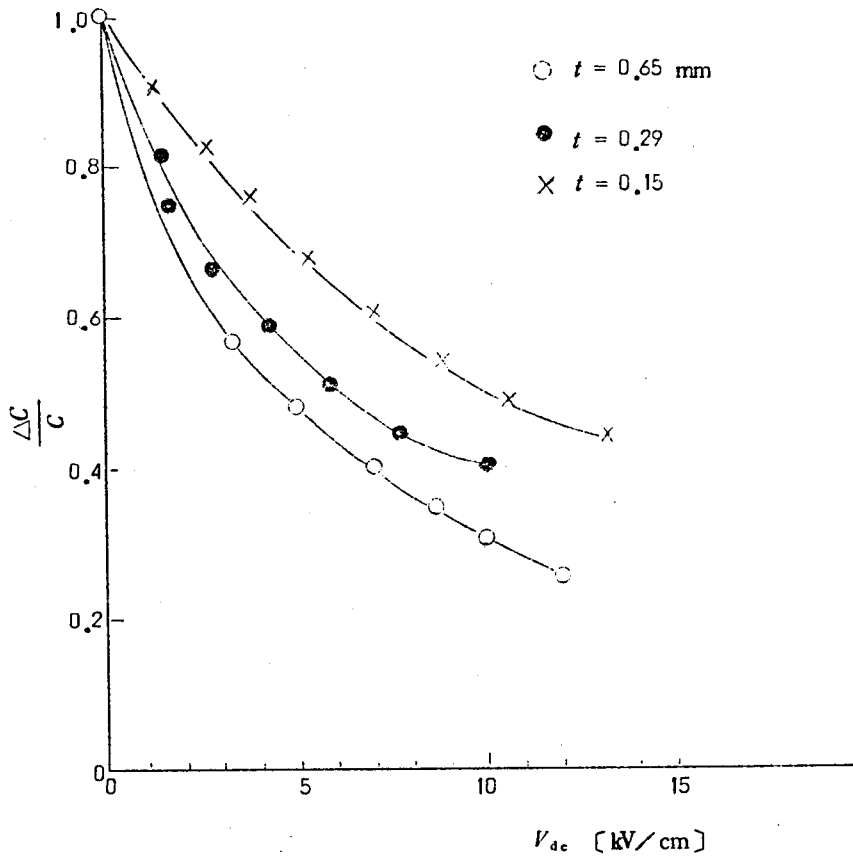
ある。したがって試料全体の厚みと実測された容量との関係を図示すると第8.38図に示すように直線になる。図から C_2 を求めると銀ペイント電極の場合には $3840 [\text{pF}/\text{cm}^2]$ となる。銀電極の場合は C_2 は極めて大きく実用上ほとんど無視できる。



第8.38図

* Du Pont 製 No. 5815は20°C 10 hrs, あるいは220°C 10 minの熱処理を必要とする。

つぎに室温付近にキュリー温度を有する試料PS 15 10* についてその厚さを変えたときの容量の直流電圧特性を第8.39図に示す。電極は銀焼付電極である。厚さが薄くなると非直線性が悪くなる。最近BaTiO₃単結晶では表面層の存在が論議されているが磁器の場合にもそれに似た性質のものが存在すると考えられる。



第8.39図

* 第7章4節参照

8.5 あ と が き

本章において得られた結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 強誘電性磁器を用いたパラメトロン動作特性を解析し、その特性と材料定数との関係を明らかにした。さらに実験を行ない測定値と計算値とを比較した結果、良好な一致をみた。
- (2) 消費電力の測定を行なった結果 100 mW 以上要することがわかった。現在実用されているフェライトを用いたパラメトロンの消費電力は 20 mW 前後であるので、消費電力の少なくとも強誘電性材料の開発が望まれる。
- (3) BaTiO₃ 磁器を用いた記憶素子を開発し、とくにパラメトロンと接続した場合充分実用できることを示した。
- (4) BaTiO₃ 系磁器に高周波高電界を加えたときの特性をしらべた。
- (5) 磁器にも表面層の存在が考えられる実験事実を示した。

第 3 部

強誘電性磁器の電気音響変成器への応用

第 9 章 緒 論

強誘電性磁器は他の物質に比べて優れた電歪ならびに圧電的性質を有しており、取扱いは他の結晶に比べると簡易であるので多方面への応用が試みられ、とくに電気-機械ならびに電気-音響変換器への実用化は着々と進んでいる。一例をあげると水中超音波送受波器⁽⁴⁹⁾、メカニカルフィルタのトランスデューサ⁽⁵⁰⁾等が著しい進歩を遂げている。

電歪ならびに圧電材料として強誘電性磁器に要求される事項はつぎのようなものである。

- (1) 圧電的性質ならびに弾性的性質の温度依存性の少ないこと。
- (2) 電気機械結合係数の大きいこと。
- (3) 経時変化の少ないこと。
- (4) 消費電力の少ないこと。
- (5) 機械的破壊強度の強いこと。

これらの要求に対して $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 系、 $\text{BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系および $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系磁器が開発されて実用化されてきた⁽⁵¹⁾さらに 1955 年 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (PZT) 固溶体が優れた圧電的性質を有することが発表されて以来、我が国でも最近実用化されつつある。

現在市販されている材料を用いて種々の変換器を設計する場合に問題となる点はつぎのようなものである。

- (1) 材料定数の求め方
- (2) 有限寸法の形状をもつ弾性体の共振周波数

一般に弾性体の性質は理想的な形状に対しては数学的にも解明されているが、有限寸法の形状に対しては非常に複雑で数学的にも不可能かあるいはそれに近い程難解である。しかしながら機械的共振系を電氣的共振系に模擬させて、結合振動なる概念を導入すると極めて簡単に有限寸法の共振周波数が計算でき、矩形板状 BaTiO_3 磁器振動子などについて実験的に確かめられ、理論的にも正しいと報告されている。⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾

第 3 部においては強誘電性磁器を電気音響変成器へ応用する場合の基礎的な問題について研究を行なった。すなわち誘電余効現象と電歪ならびに圧電効果との関係をしらべ、結合振動理論を 3 次元に拡張して振動子の設計を容易にし、材料定数の簡便な測定法、振動子の温度係数の改善法等について述べ、各種振動子の試作を行ない、設計の基礎資料を得た。これらについて述べる。

第 10 章 電歪ならびに圧電効果に及ぼす 誘電余効の影響

10.1 ま え が き

第 1 部において述べた強誘電性磁器における誘電余効現象は電歪ならびに圧電効果に対して
も影響を及ぼすことが考えられる。この点に関して BaTiO_3 系磁器について電歪履歴曲線およ
び一定電圧を印加したときの歪の変化等について測定を行なったので、これらの結果について
述べる。

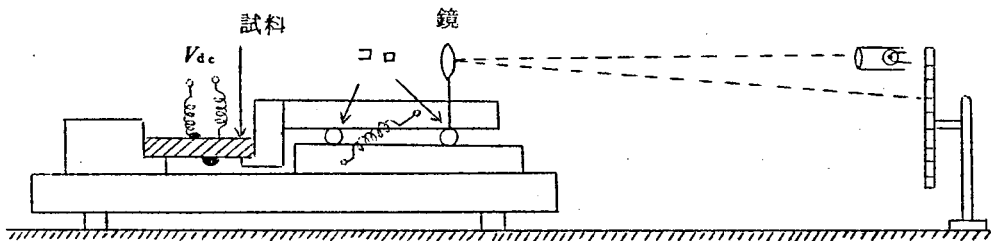
10.2 電歪蝶型履歴曲線に及ぼす誘電余効の影響 (A25)

10.2.1 歪の測定法

圧電磁器に直流電界を加えると電歪ならびに逆圧電効果のために磁器は伸縮する。直流電界
を変えながら歪を測定すると履歴を生じ、その形から蝶型履歴曲線と呼ばれている。

試料の歪の測定装置は第 10.1 図に示すようなことと光学的てこを利用した歪測定器で行
なった。図からもわかるように横効果（印加した直流電界と垂直方向の歪）を測定した。以下
記述の便利のため残留分極を取り去ることを消極と称することにする。

実験方法は試料を 140°C で 2 時間放置して消極し、その後直ちに室温のシリコン油中に投
入し急冷した。急冷直後測定する場合は油中に 5 分間放置して装置に試料をとりつけ 5 分経過
後測定を開始した。室温に長時間放置する場合は測定 5 分前まで油中に放置した。蝶型歪履歴
曲線を測定するときの印加電圧は 4 kV/cm ごとに変えた。ただし処女曲線では普通 2 kV/cm
ごとに増加した*。測定は所定の電圧印加 1 分後に読みとった。

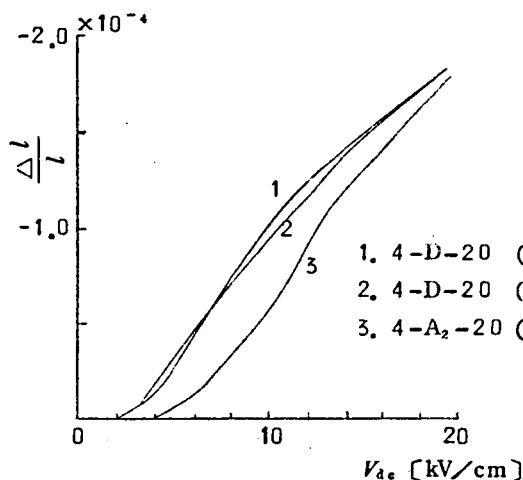


第 10.1 図

* 最高印加電圧が 10 kV/cm の時は 1 kV/cm ごとにした。

10.2.2 消極時間と蝶型歪歴曲線

磁器試料は試料差によるばらつきがかなりあるので、測定にはなるべく一つの試料の前歴を取り消すために消極処理を施した。第1部の実験において消極するために130℃以上の高温で両電極を短絡して、30分以上放置すれば充分であると述べた。この実験に際してもこの点を確認するために同一分極処理を施したのち、130℃で30分と2時間保持してのち電圧と歪との関係を測定した。その結果が第10.2図の曲線1と2ではほとんど同じ特性を示している。したがって30分以上消極すれば充分であると云える。

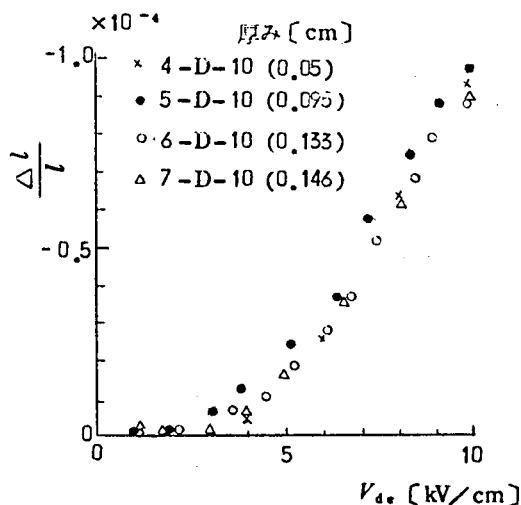


第10.2図

図に記した試料番号の意味

- (1) 最初の数字は試料番号
- (2) 二番目のDはキュリー温度以上からの急冷直後、Aは室温放置で添字は放置した日数
(例 A₅は5日間放置)
- (3) 三番目の数字は最大印加電圧 kV/cm
- (4) 最後の括弧内は消極時間をあらわす。

第10.3図は厚みの異なる試料についての電歪処女曲線を示したものであるが、いずれも消極時間は2時間である。この結果からいずれも同一特性を示しており厚みの影響も無視できる。



第10.3図

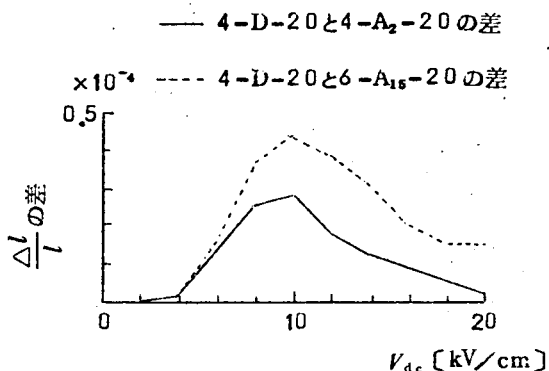
10.2.3 室温放置時間と電歪特性

電歪蝶型履歴曲線の処女曲線の形は試料を一度キュリー温度以上に加熱後冷却してからの室温放置時間の相違により明らかに異なる。この模様が第10.2図に示されている(曲線1と3の比較)。この図からもわかるように急冷直後の場合に比較して長時間放置してある試料ほど同じ電界に対する歪は小さくなる。第10.4図は横軸に電界強度をとり縦軸には急冷直後の試料の伸びと、ある時間室温放置した試料の伸びとの差をとったもので、2日間と15日間放置した試料について記したものである。この図からわかるようにともに約10 kV/cmのところで曲線は極大を示している。

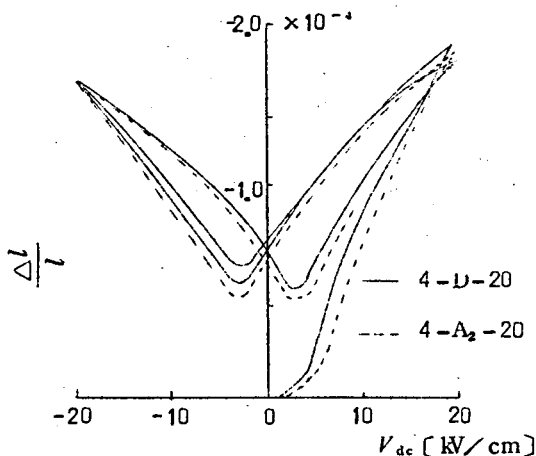
つぎに急冷直後の試料と2日間室温放置した試料の電歪蝶型履歴曲線を測定した。第10.5図はその結果を示したもので、歪は長時間放置試料ほど小さいといえる。第10.6図は最大印加電圧が10 kV/cmの場合で著しい差がみられる。

10.2.4 非対称電歪蝶型履歴曲線

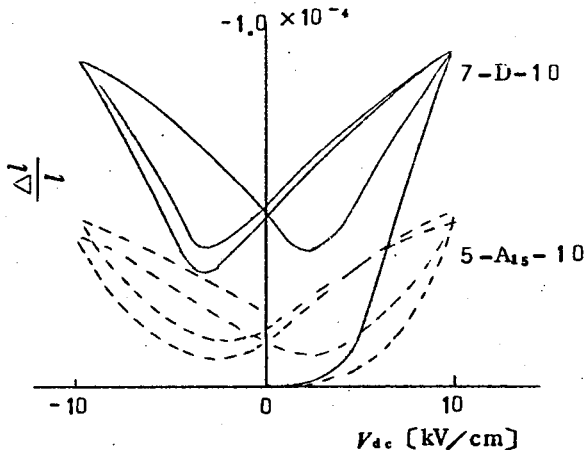
試料を一方に長時間電界を印加して分極処理を施すと、空間電荷の



第10.4図



第10.5図

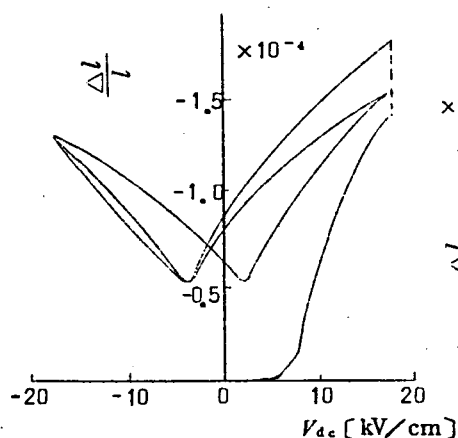


第10.6図

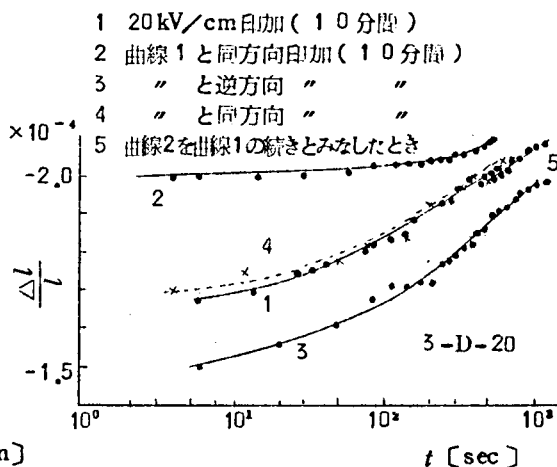
移動を生じ自発分極の向きをその方向に保つように働く。したがって逆方向に電界を印加すると分極の反転や回転を空間電荷が妨げるように動作するので電歪蝶型履歴曲線は非対称になることが期待される。第10.7図は測定結果の一例である。

第10.8図は電界を一度取去ったのちに再び同方向に10分間電界を印加し、つぎに逆方向に10分間電界印加し、さらに最初電界印加した方向に再度10分間印加したときの電界印加時間と歪との関係を示したものである。この結果から最初電界を印加した方向を相当強く記憶していることおよび歪の絶対値は電界反転をくりかえしてももとの一定値に収斂すること等がわかった。

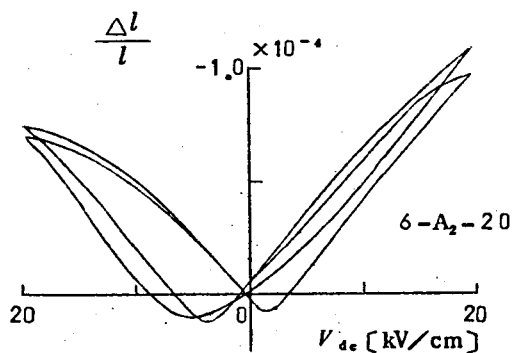
第10.7図は最初に分極電圧が20 kV/cmであり、電歪蝶型履歴曲線を画かすときにも最大印加電圧が20 kV/cmであった。分極電圧以下で測定すれば曲線の非対称はさらに強調される。たとえば第10.9図はその一例である。



第10.7図

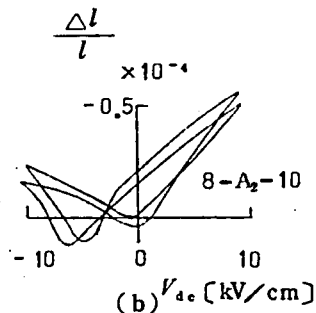


第10.8図



(a)

第10.9図



(b)

10.3 一定電圧を印加したときの歪の変化 (A25)

10.3.1 室温放置時間と歪の変化

一定電圧を印加したときの

歪の変化の一例が第10.10

図に示される。横軸は時間の

対数目盛、縦軸は歪の直線目

盛である。この結果からはば

直線的に増加するといえる。

歪はこの実験程度の測定時間

では飽和しないが、第4章で

述べた電気機械結合係数の測

定結果とも一致する。測定装

置の関係からこれ以上の長時

間の測定は不可能であった*。

第10.10図からもわか

るように歪の変化をあらわす曲線の勾配は急冷直後の試料よりは、室温放置した試料の方がや

や大きいといえる。また印加電圧によっても多少異なる。

10.3.2 歪の変化の温度依存性

磁性材料の磁気余効の現象では残

留磁化は $\log t$ に比例し、その傾斜

は温度に依存する⁽⁵⁾。強誘電性磁器に

直流電界を加えたときの歪と時間の

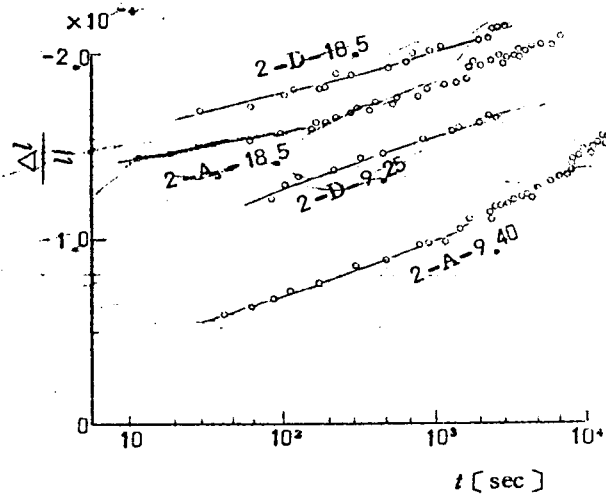
関係がこの現象と同じ機構であると

考えられるので、測定温度をかえて

歪の変化を測定した。その結果が第

10.11図に示されている。測定

温度に1時間以上放置して試料およ



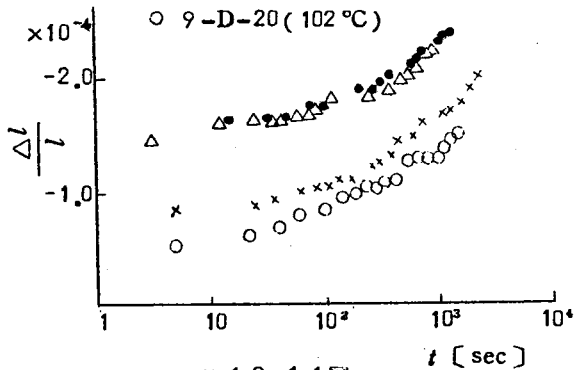
第10.10図

● 6-D-20 (12.5 °C)

△ " (30 °C)

× " (63 °C)

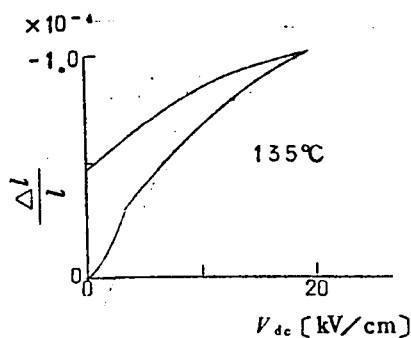
○ 9-D-20 (102 °C)



第10.11図

* 長時間測定すると実験室内における機械的振動、室温の変動等により測定に誤差を伴うようになる。

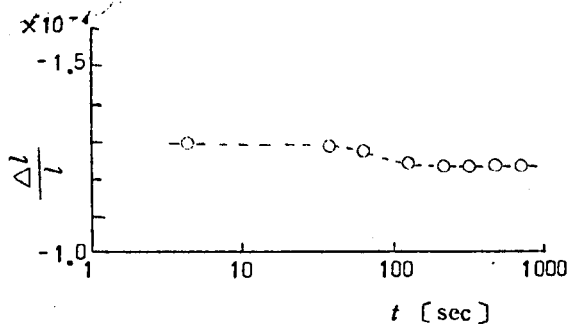
び測定装置が充分熱平衡に達したのち測定を行なった。第10.11図からわかるように測定温度により歪の大きさは異なるが、時間軸に対する傾斜には大きな差異がみられなかった。なお135℃では装置の都合上長時間にわたる測定が不可能のため歪履歴曲線を測定した。キュリー温度以上でもまだかなり大きい履歴を画くことがわかった。第10.12図は測定結果を示したものである。



第10.12図

10.3.3 残留歪の経時変化

印加電界を切ったからの試料の歪の変化を測定したが、非常に僅かであるので測定が困難であった。その一例が第10.13図に示されている。



第10.13図

10.4 分域の90°回転と

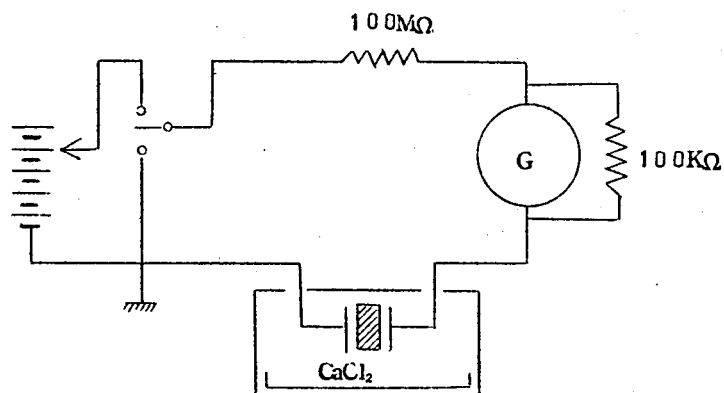
180°反転(A26)

これまでに述べた測定結果をもとにして磁器に電界を加えたときに発生する90°の分域回転と180°分域反転について考察を加える。

10.4.1 印加電圧と分極の大きさ

90°分域回転に関する情報は歪の測定から得られる。180°分域反転に関する量を求めるためにP-E履歴曲線を測定した。しかしこの分極の強さと印加電圧との関係には180°分域反転のみではなく90°分域回転も寄与する。

試料は3×3×0.5 mmの大きさで、湿度の影響を除くために乾燥剤を入れたポリエステル製密封容器中に収めた。測定回路は第10.14図に示されている。検流計Gは周期2.6秒の弾動検流計で、感度は $3.4 \times 10^{-10} \text{C}$ である。測定方法は第10.1表に示される2つの方法を用いた。その一つは1.9 kV/cmづつ昇圧または降圧して測定する方法で、もう一つは各印



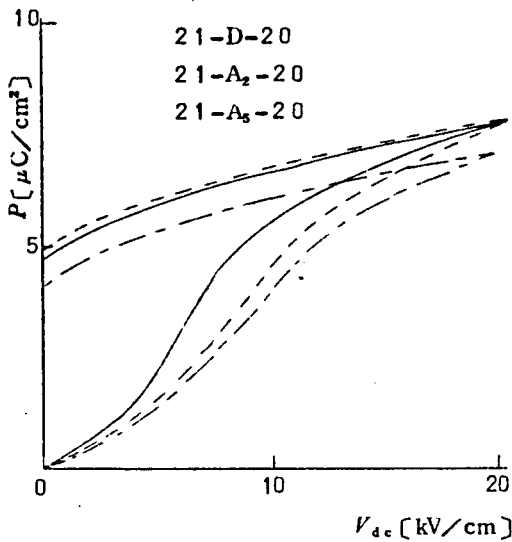
第 10.14 図

第 10.1 表

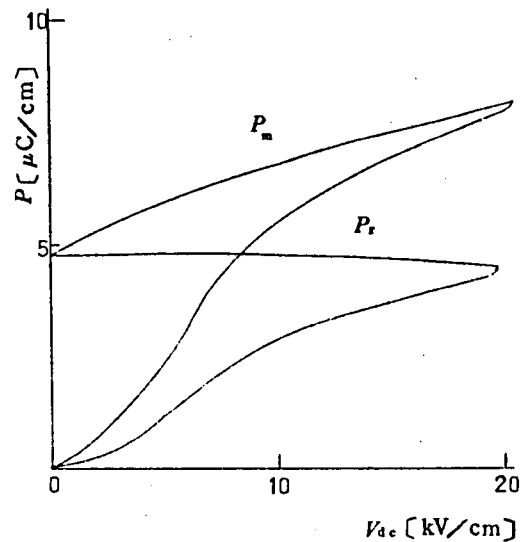
		実 験 順 序					
方 法 I	印 加 電 圧	0 →	kV/cm	1.9 →	kV/cm	3.8 →	kV/cm
	流れた電荷		q_1		q_2		q_3
	分極の強さ		q_1		$q_1 + q_2$		$q_1 + q_2 + q_3$
方 法 II	印 加 電 圧	0 →	kV/cm	1.9 →	kV/cm	0 →	kV/cm
	流れた電荷		q_1		$-q'_1$		q_2
	分極の強さ		q_1		$(q_1 - q'_1) + q_2$		$q_1 - q'_1$

(注) 各測定電圧は 1 分間印加した。

加電圧における分極の大きさと残留分極の大きさの両方求める方法である。方法ⅡはⅠに比べて 2 倍以上の誤差が入る可能性があるので、残留分極を知る目的以外には使用しなかった。方法ⅠおよびⅡによる測定結果を第 10.15 図および第 10.16 図に示す。



第 10.15 図



第 10.16 図

10.4.2 分極の大きさと分域の回転

磁器内の微結晶の分極軸が等方的に分布していると仮定し、印加電界の方向に対してつぎの四つの部分に分けて考える。

- (1) $0^\circ \sim 45^\circ$ 印加電界に対して安定で変化を受けない。
- (2) $45^\circ \sim 90^\circ$ 90° 分域の回転で $0^\circ \sim 45^\circ$ に移る。
- (3) $90^\circ \sim 135^\circ$ この部分は 2 通りに考えられる。すなわち一度 180° の反転で $45^\circ \sim 90^\circ$ に移ったのち $0^\circ \sim 45^\circ$ に 90° の回転で移るか、最初から 90° の移動で $0^\circ \sim 45^\circ$ に移る。
- (4) $135^\circ \sim 180^\circ$ 180° の反転で $0^\circ \sim 45^\circ$ に移る。

分極軸が $0^\circ \sim 45^\circ$ の範囲にある成分が印加電界の方向に寄与する大きさは計算*の結果

$$P_1 = \frac{1}{8} P_s \quad (10.1)$$

となる。 P_s は自発分極の大きさと室温で $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。

$135^\circ \sim 180^\circ$ の部分が全部 $0^\circ \sim 45^\circ$ に反転したとき分極の強さは

$$P_2 = \frac{1}{4} P_s \cong 6.5 [\mu\text{C}/\text{cm}^2] \quad (10.2)$$

* 附録 G 参照

となる。第 10.15 図の実測結果からこの値に達する印加電圧を求めると第 10.2 表に示す値が得られる。

90°～135°の部分が 180°反転して 45°～90°の部分に移ったとすると

$$\begin{aligned} P_3 &= \frac{1}{2} P_1 \\ &= 13 [\mu\text{C}/\text{cm}^2] \end{aligned} \quad (10.3)$$

となり、第 10.15 図から外挿すると 65 kV/cm の電界が必要となる。

第 10.2 表

試料番号	21-D-2-P-H	21-A ₂ -2-P-H	21-A ₃ -2-P-H
印加電圧	13 kV/cm	15 kV/cm	17 kV/cm

全部の分極軸が 0°～45°に移った場合には磁歪の計算を参照して細かく行なうと⁽⁵⁾

$$P_4 = 0.835 P_1 = 21.7 [\mu\text{C}/\text{cm}^2] \quad (10.4)$$

になる。第 10.15 図から雑な外挿すると 143 kV/cm の電界を必要とする。単結晶の絶縁破壊強度は約 100 kV/cm、磁器では 50～80 kV/cm であるからこのようなことは到底不可能であろう。

10.4.3 圧電効果による歪

強誘電性磁器に直流高電界を加えると圧電効果と電歪効果とが同時に起る。しかしながら実際に観測される歪はほとんど電歪効果にもとづくもので、低電界では圧電効果は考慮しなくてもよい。つぎに計算結果をのべる。

前節でのべたようにまづ 135°～180°の範囲に分極軸がある分域が 180°反転した場合、圧電効果による歪は

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{6\pi} E_{\text{ex}} [\sqrt{2} d_{33} + (4 - \sqrt{2}) \frac{a_0}{c_0} d_{31}] \quad (10.5)$$

となる。 d_{33} および d_{31} の値として

$$\left. \begin{aligned} d_{33} &\sim 190 \times 10^{-12} \text{ m/V} \\ d_{31} &\sim -78 \times 10^{-12} \text{ m/V} \end{aligned} \right\} \quad (10.6)$$

を採用し

$$E_{ez} = 10 \text{ kV/cm}$$

$$a_0/c_0 = 1.01$$

を代入すると

$$\frac{\Delta l}{l} \sim 5.9 \times 10^{-6} \quad (10.7)$$

となり、また全部の分域が $0^\circ \sim 45^\circ$ に移った場合の圧電効果は

$$\frac{\Delta l}{l} \sim 2 \times 10^{-5} \quad (10.8)$$

となり、実測値に比べて1桁ほど低い。

これらの結果から実測された歪は 90° 分域回転にもとづくものと考えてよいことがわかる。

10.4.4 印加電圧と分域回転

分極の強さから印加電圧の方向に向いた分域の割合 D_1 を求めることができる。自発分極の大きさを室温で $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とすると

$$D_1 = \frac{P_s}{26} \quad (10.9)$$

となる。 P_s は測定された分極の強さである。

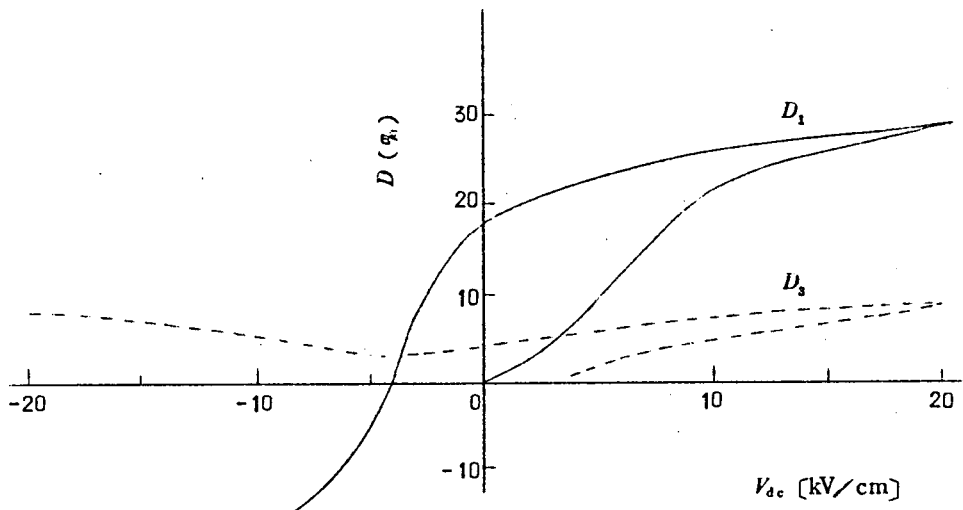
一方電歪の測定から分極軸が電界方向に向くとその方向に 0.66% 伸び、横方向に 0.33% 縮む事を考慮して印加電圧の方向に向いた分域の割合 D_2 を求めることができる。

$$D_2 = \frac{\Delta l/l}{0.33 \times 10^{-2}} \quad (10.10)$$

なおこれは理想的な場合であって磁器では各粒子の接触が完全に密ではなく多少の間隙があり、また横方向の縮みは縦方向の伸びによって生ずる二次的な効果であるために実際には最大0.22%程度までしか縮まない⁽⁵⁵⁾この補正を行なうと

$$D_3 = \frac{\Delta l / l}{0.22 \times 10^{-2}} \quad (10.11)$$

となる。この両者から求めた結果を第10.17図に示す。 D_3 は90°分域反転の割合をあらわし、 D_1 は180°と90°分域回転を含んでいる。したがって $D_1 - D_3$ が180°分域反転の割合をあらわしている。



第10.17図

10.6 あとがき

本章において得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 電歪特性に及ぼす誘電余効の影響をしらべたが、室温放置時間が長くなると電歪効果は小さくなることが確かめられた。この結果は容量、共振周波数、および電気機械結合係数の測定結果と矛盾しない。

(2) キュリー温度以上から室温に冷却した直後の試料と室温に長時間放置した試料の電歪効

果の差をとると直流電界が約 10 kV/cm のところで極大値を示す。いいかえると 10 kV/cm 以上の強電界になると誘電余効の影響が小さくなる。

- (3) 90° の分域回転はかなり低電界 (5 kV/cm 以下) でも生じていることが確認された。
- (4) 普通一般に行なわれている分極処理条件, たとえば 20 kV/cm , 2時間の印加では 90° 分域回転はまだ飽和していないで, $\log f$ に比例して増加している。
- (5) 印加電界を切ると歪は瞬間に減少するが, 残留歪の経時変化は非常に僅かで測定誤差に含まれる程度である。
- (6) 分極の直接測定と歪特性の測定から 90° 分域回転と 180° 分域反転の割合を求めた。
 10 kV/cm で 90° 分域回転が全体の 17% , 20 kV/cm で 23% , 残留分極の状態で 19% という値が得られた。

第 11 章 振動子における結合振動

11.1 ま え が き

振動子の共振周波数は材料定数（たとえばヤング率，ポアッソン比，密度等）と寸法の関数であらわされる⁵⁶⁾。

(1) 縦振動 …… 細長い棒（長さ l ）の基本共振周波数

$$f_1 = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (11.1)$$

(2) 輻振動 …… 長さ l に比べて幅の広い薄板の基本共振周波数

$$f_p = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{1-\sigma^2}} \quad (11.2)$$

(3) 厚み振動 …… 薄板（厚み t ）の基本共振周波数

$$f_t = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}} = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \quad (11.3)$$

(4) 径方向振動 …… 円板（半径 r ）の基本共振周波数

$$f_r = \frac{R(\sigma)}{2\pi r} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{(1-\sigma^2)}} \quad (11.4)$$

ただし $R(\sigma)$ は次のベッセル関数の根で， $R(\sigma)$ と σ の関係が第 11.1 図に示されている。

$$R J_0(R) - (1-\sigma) J_1(R) = 0$$

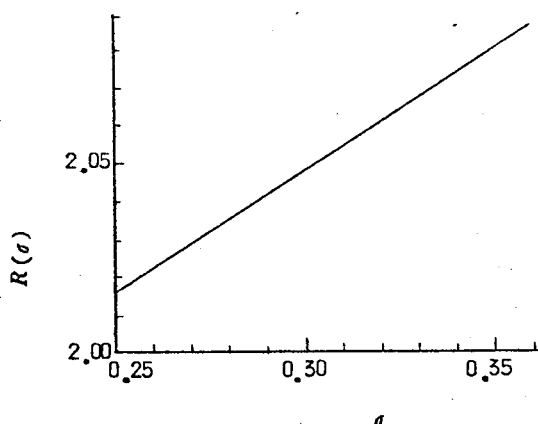
ここで

E : 材料のヤング率

λ, μ : ラーメの弾性定数

σ : ポアッソン比

$R(\sigma)$: σ に依存する定数



第 11.1 図

ρ : 密度

したがって材料の定数はこれらの振動姿態の共振周波数が測定されると計算で求めることができる。

さて上に述べたように理想的な形状を有する振動子の共振周波数は寸法と材料定数がわかると簡単に計算で求めることが出来るが、一般に有限な寸法を有する弾性体の振動は数学的取扱いが困難で、厳密な解を求めることは不可能である。

Giebe は矩形板などの振動に対して、2方向の縦振動がポテンシャルエネルギーを介して結合するとして比較的簡単な数式的取扱いで共振周波数を計算し、実測結果と良く一致することを見出した。⁶⁷⁾ 阿部、田中等は2次元の結合振動を電気的結合回路における振動と類似のものと考え、圧電振動子に適用して好結果を得ている。⁶²⁾

本章においては同様な考え方で3次元結合振動に拡張した式を誘導し、実験と比較して好結果が得られたことについて述べ、とくに2次元の結合振動理論の誤差を検討して補正を行ない、材料定数の測定法を容易にし、振動子設計の基礎を確立したのでこれらの点について記述する。

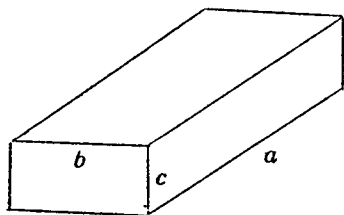
11.2 3次元結合振動^{(A27)(A28)(A29)(A30)(A31)}

11.2.1 角柱の結合振動の解析

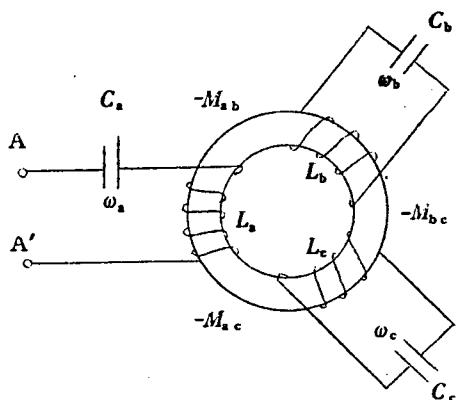
第11.2図に示すような角柱において一方向の縦振動と他の二方向の縦振動とが機械的に結合し、干渉合っていると考え、これを電気的な結合共振回路におきかえる。等価回路として第11.3図に示すような間接インダクタンス結合を選んで解析してみる。

ここで相互インダクタンスの符号は負とする。物理的には一方向に伸びを与えたとき他の二方向が縮むことに対応する。この等価回路で一次側(AA')からみたインピーダンスは次式のようにになる。

$$Z = \frac{\begin{vmatrix} j(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}) & -j\omega M_{1b} & -j\omega M_{1c} \\ -j\omega M_{1b} & j(\omega L_b - \frac{1}{\omega C_b}) & -j\omega M_{bc} \\ -j\omega M_{1c} & -j\omega M_{bc} & j(\omega L_c - \frac{1}{\omega C_c}) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} j(\omega L_b - \frac{1}{\omega C_b}) & -j\omega M_{bc} \\ -j\omega M_{bc} & j(\omega L_c - \frac{1}{\omega C_c}) \end{vmatrix}} \quad (11.5)$$



第 11.2 図



第 11.3 図

共振周波数のみを問題としているので回路の抵抗は無視している。共振条件すなわちインピーダンス最小の条件は (11.5) 式の分子を 0 とおいて

$$\begin{aligned}
 & (\omega L_a - \frac{1}{\omega C_a}) (\omega L_b - \frac{1}{\omega C_b}) (\omega L_c - \frac{1}{\omega C_c}) - \omega^2 M_{ab}^2 (\omega L_c - \frac{1}{\omega C_c}) - \\
 & - \omega^2 M_{bc}^2 (\omega L_a - \frac{1}{\omega C_a}) - \omega^2 M_{ca}^2 (\omega L_b - \frac{1}{\omega C_b}) - 2 \omega^3 M_{ab} M_{bc} M_{ca} = 0
 \end{aligned}
 \tag{11.6}$$

となる。

各回路をそれぞれ独立させたときの共振角周波数をそれぞれ

$$\omega_a = \frac{1}{\sqrt{L_a C_a}}, \quad \omega_b = \frac{1}{\sqrt{L_b C_b}}, \quad \omega_c = \frac{1}{\sqrt{L_c C_c}}
 \tag{11.7}$$

とおき、かつそれぞれの結合係数を

$$\delta_{ab} = \frac{M_{ab}}{\sqrt{L_a L_b}}, \quad \delta_{bc} = \frac{M_{bc}}{\sqrt{L_b L_c}}, \quad \delta_{ca} = \frac{M_{ca}}{\sqrt{L_c L_a}}
 \tag{11.8}$$

とおくと

$$\begin{aligned}
 & (\omega^2 - \omega_a^2) (\omega^2 - \omega_b^2) (\omega^2 - \omega_c^2) - (\omega^2 - \omega_a^2) \omega^4 \delta_{bc}^2 - (\omega^2 - \omega_b^2) \omega^4 \delta_{ca}^2 \\
 & - (\omega^2 - \omega_c^2) \omega^4 \delta_{ab}^2 - 2 \omega^6 \delta_{ab} \delta_{bc} \delta_{ca} = 0
 \end{aligned}
 \tag{11.9}$$

となる。等方性の振動体の場合には

$$\delta_{ab} = \delta_{bc} = \delta_{ca} = \delta \quad (11.10)$$

とおくことができるから(11.9)式は

$$\begin{aligned} \omega^6(1-3\delta^2-2\delta^4) - \omega^4(1-\delta^2)(\omega_a^2 + \omega_b^2 + \omega_c^2) \\ + \omega^2(\omega_a^2\omega_b^2 + \omega_b^2\omega_c^2 + \omega_c^2\omega_a^2) - \omega_a^2\omega_b^2\omega_c^2 = 0 \end{aligned} \quad (11.11)$$

となる。各方向の機械的縦振動の共振周波数は

$$\omega_a^2 = \frac{\pi^2}{a^2} \frac{E}{\rho}, \quad \omega_b^2 = \frac{\pi^2}{b^2} \frac{E}{\rho}, \quad \omega_c^2 = \frac{\pi^2}{c^2} \frac{E}{\rho} \quad (11.12)$$

で与えられる。(11.11)式が3次元結合振動の基本式である。

次に(11.11)式の妥当性を確かめるために寸法 a , b および c を変化させた場合について検討する。

(a) $a \rightarrow 0$ の場合

$$\text{いま } \frac{a}{b} = P, \quad \frac{a}{c} = q, \quad \frac{b}{c} = r = \frac{q}{P} \quad (11.13)$$

とおくと(11.12)式から

$$\omega_b = P\omega_a, \quad \omega_c = q\omega_a \quad (11.14)$$

となり

(11.11)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \omega^6(1-3\delta^2-2\delta^4) - \omega^4\omega_a^2(1-\delta^2)\{1+P^2+q^2\} + \omega^2\omega_a^4\{P^2+P^2q^2+q^2\} \\ - \omega_a^6P^2q^2 = 0 \end{aligned} \quad (11.15)$$

あるいは

$$\omega_a = \frac{\omega_b}{P}, \quad \omega_c = r\omega_b \quad (11.16)$$

とおくと(11.11)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \omega^6(1-3\delta^2-2\delta^3) - \omega^4\omega_b^2(1-\delta^2)\left(\frac{1}{p^2}+1+\gamma^2\right) + \omega^2\omega_b^4\left(\frac{1}{p^2}+\gamma^2+\frac{\gamma^2}{p^2}\right) \\ - \omega_b^6\frac{\gamma^2}{p^2} = 0 \end{aligned} \quad (11.17)$$

基本式は ω^2 についての3次方程式であるので寸法 a, b および c が与えられると ω^2 について3つの根が存在する。

$a \rightarrow 0$ すなわち $P \rightarrow 0, q \rightarrow 0, \gamma = \text{一定}$ とおくと
(11.15)および(11.17)式から

$$\omega^2 = \frac{(1-\delta)}{(1+\delta)(1-2\delta)} \omega_s^2 \quad (11.18)$$

あるいは

$$\omega^4(1-\delta^2) - \omega^2\omega_b^2(1+\gamma^2) + \omega_b^4\gamma^2 = 0 \quad (11.19)$$

$$\omega^4(1-\delta^2) - \omega^2\omega_c^2\left(\frac{1}{\gamma^2}+1\right) + \omega_c^4\frac{1}{\gamma^2} = 0 \quad (11.20)$$

となる。(11.18)式は a 方向の厚み振動に対応し(11.3)式と比較すると

$$\delta = \sigma$$

とおけば一致する。(11.19)および(11.20)式は薄い矩形板の2次元の結合振動の式である。さらに $\gamma^2 \rightarrow 0$ ($b = \text{一定}, c \rightarrow \infty$, あるいは $c = \text{一定}$ で $b \rightarrow 0$) のとき(11.19)式から

$$\omega^2 = \frac{1}{1-\delta^2} \omega_b^2 \quad (b \text{ 方向横振動}) \quad (11.21)$$

(11.20)式から

$$\omega^2 = \omega_c^2 \quad (c \text{ 方向縦振動}) \quad (11.22)$$

となる。また $\gamma^2 \rightarrow \infty$ ($b = \text{一定}$ で $c \rightarrow 0$, あるいは $c = \text{一定}$ で $b \rightarrow \infty$) のとき, (11.19)式から

$$\omega^2 = \omega_b^2 \quad (b \text{ 方向縦振動}) \quad (11.23)$$

(11.20)式から

$$\omega^2 = \frac{1}{1 - \delta^2} \omega_c^2 \quad (c \text{ 方向幅振動}) \quad (11.24)$$

となる。(11.21)式あるいは(11.24)式と(11.2)式を比較すると

$$\delta = \sigma \quad (11.25)$$

とおくことができる。

(b) $a \rightarrow \infty$ の場合

(11.15)式で $P \rightarrow \infty$, $q \rightarrow \infty$ とすると

$$\omega^2 = \omega_a^2 \quad (a \text{ 方向縦振動}) \quad (11.26)$$

また, (11.17)式で $P \rightarrow \infty$, $r = \text{一定}$ とすると

$$\omega^4(1 - 3\delta^2 - 2\delta^3) - \omega^2\omega_b^2(1 - \delta^2)(1 + r^2) + \omega_b^4 r^2 = 0 \quad (11.27)$$

あるいは

$$\omega^4(1 - 3\delta^2 - 2\delta^3) - \omega^2\omega_c^2(1 - \delta^2)\left(\frac{1}{r^2} + 1\right) + \omega_c^4 \frac{1}{r^2} = 0 \quad (11.28)$$

となり, a 辺が非常に長い場合の b 方向と c 方向の結合振動の式を与える。

ここで $r^2 \rightarrow 0$ ($b = \text{一定}$, $c \rightarrow \infty$ あるいは $c = \text{一定}$, $b \rightarrow 0$)

のとき(11.27)式から

$$\omega^2 = \frac{1 - \delta}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_b^2 \quad (b \text{ 方向厚み振動}) \quad (11.29)$$

(11.28)式から

$$\omega^2 = \frac{1}{1 - \delta^2} \omega_c^2 \quad (c \text{ 方向幅振動}) \quad (11.30)$$

となる。

また $r^2 \rightarrow \infty$ ($b = \text{一定}$, $c \rightarrow 0$ あるいは $c = \text{一定}$, $b \rightarrow \infty$) のとき (11.27) 式から

$$\omega^2 = \frac{1}{1 - \delta^2} \omega_b^2 \quad (b \text{ 方向軸振動}) \quad (11.31)$$

(11.28) 式から

$$\omega^2 = \frac{1 - \delta}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_c^2 \quad (c \text{ 方向厚み振動}) \quad (11.32)$$

となりこれらの式と (11.2) および (11.3) 式と比較して $\delta = \sigma$ とおくと 3 次元結合振動の (11.11) 式は極限の寸法の場合には理論式と全く一致することがわかる。第 11.1 表は以上の結果をまとめたものである。

第 11.1 表

		ω_1^2	ω_2^2	ω_3^2	
$a \rightarrow \infty$	$b \gg c$	ω_a^2	$\frac{1}{1 - \delta^2} \omega_b^2$	$\frac{1 - \delta}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_c^2$	$\omega_b = \omega_c$
	$b = c$	ω_a^2	$\frac{1}{1 + \delta} \omega_b^2$	$\frac{1}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_b^2$	
	$b \ll c$	ω_a^2	$\frac{1}{1 - \delta^2} \omega_c^2$	$\frac{1 - \delta}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_b^2$	
$a = b$	$b \gg c$	$\frac{1}{1 + \delta} \omega_a^2$	$\frac{1}{1 - \delta} \omega_a^2$	$\frac{1 - \delta}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_c^2$	$\omega_a = \omega_b$
	$b = c$	$\frac{1}{1 + \delta} \omega_a^2$	$\frac{1}{1 + \delta} \omega_a^2$	$\frac{1}{1 - 2\delta} \omega_a^2$	$\omega_a = \omega_b = \omega_c$
	$b \ll c$	ω_c^2	$\frac{1}{1 + \delta} \omega_a^2$	$\frac{1}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_a^2$	$\omega_a = \omega_b$
$a \rightarrow 0$	$b \gg c$	ω_b^2	$\frac{1}{1 - \delta^2} \omega_c^2$	$\frac{1 - \delta}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_a^2$	$\omega_b = \omega_c$
	$b = c$	$\frac{1}{1 + \delta} \omega_b^2$	$\frac{1}{1 - \delta} \omega_b^2$	$\frac{1 - \delta}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_a^2$	
	$b \ll c$	ω_c^2	$\frac{1}{1 - \delta^2} \omega_b^2$	$\frac{1 - \delta}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \omega_a^2$	

任意の寸法をもつ角柱の共振周波数は(11.11)式を解いて得られるが、一般にポアソン比と寸法比の複雑な式となる。そこでポアソン比と寸法比に適当な数値を代入して数値計算を行なった。いま最短辺を c として

$$c = 1, \quad \omega^2 = \xi^2 \frac{\pi^2 E}{c^2 \rho} \quad (11.33)$$

とおき、(11.13)式の関係を用いて(11.11)式を書きかえると

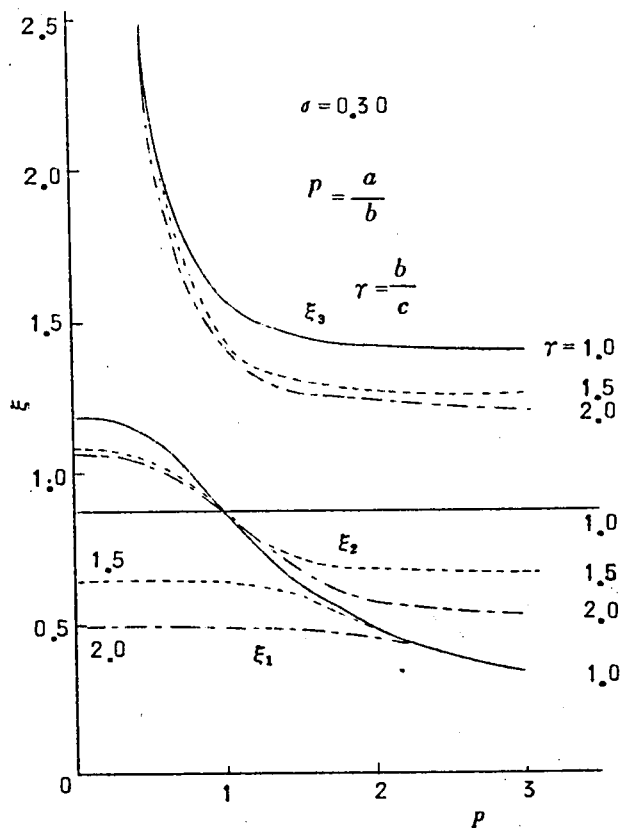
$$\begin{aligned} & \xi^6(1 - 3\sigma^2 - 2\sigma^3) - \xi^4(1 - \sigma^2)\left(\frac{P_2}{\gamma^2} + \frac{1}{\gamma^2} + 1\right) \\ & + \xi^2\left(\frac{1}{P_2\gamma^4} + \frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{P_2\gamma^2}\right) - \frac{1}{P_2\gamma^4} = 0 \end{aligned} \quad (11.34)$$

となる。したがって $a = (Pr)c$, $b = \gamma c$ なる任意の寸法をもつ振動子の共振周波数は

$$\begin{aligned} f_1 &= \xi_1 \frac{1}{2c} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \\ f_2 &= \xi_2 \frac{1}{2c} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \\ f_3 &= \xi_3 \frac{1}{2c} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \end{aligned} \quad (11.35)$$

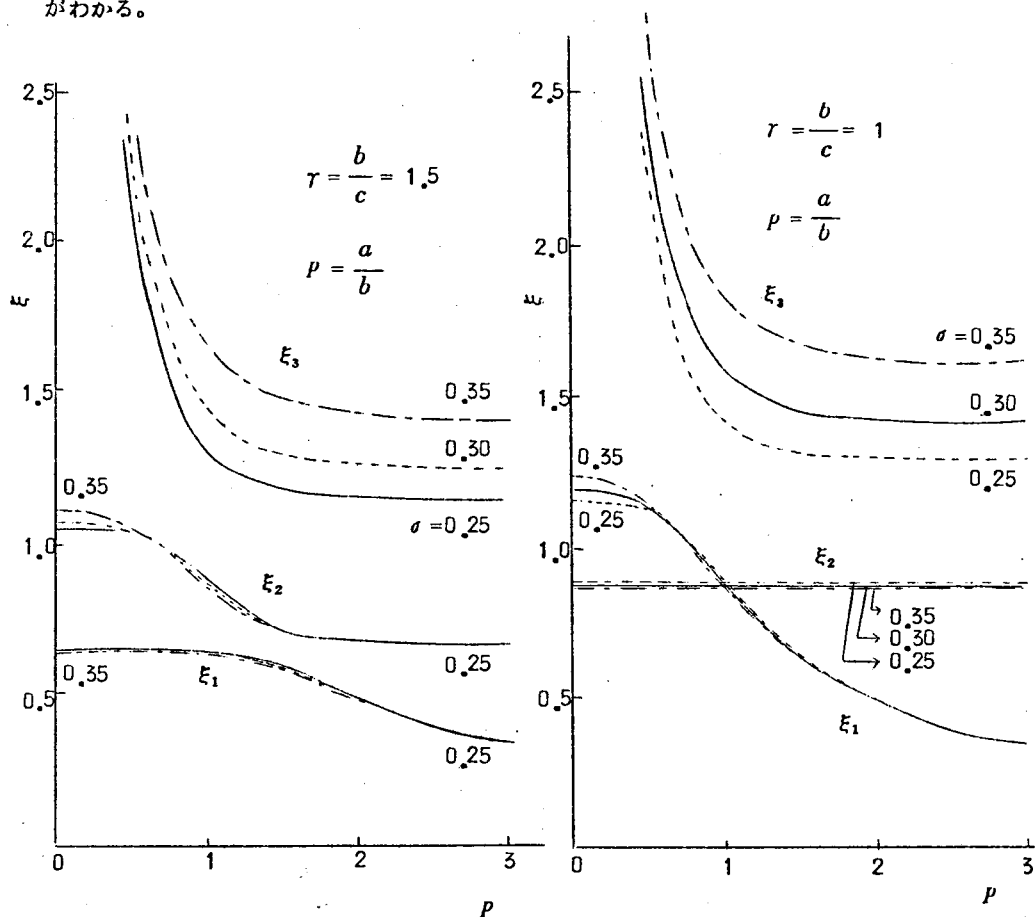
で計算することができる。なお結合の結果あらわれる3つの共振を共振周波数の低い方から第1、第2および第3共振と呼ぶことにする。

第11.4図は $\sigma = 0.30$ とし、 γ をパラメータにしたときの ξ と P との関係を図示したものである。第11.5図は $\gamma = 1.5$ のとき σ をパラメータにして ξ



第11.4図

と P の関係を図示したものである。第3共振の共振周波数が第1と第2共振と比べて著しく σ に依存することがわかる。第11.6図は $r = 1$ すなわち $b = c$ の場合における ξ と P との関係を図示したもので、第1と第2共振が $a = b = c$ のところで二重根をもち ξ 曲線が交わることをわかる。



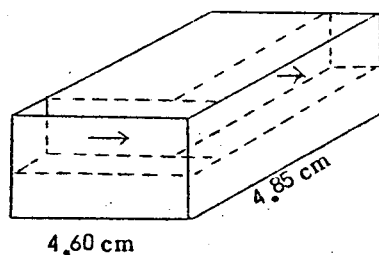
第11.5図

第11.6図

11.2.2 角柱の共振周波数

分極処理を施した角柱振動子から第11.7図と示すように2個の角柱振動子を切り出した。振動子の寸法と分極方向は第11.8図に示す通りである。

試料AおよびCともに a の長さを順次切断して



第11.7図

研摩して、短くしつつ、共振周波数および反共振周波数を測定した。その結果が第11.10図および11.11図に示されている。

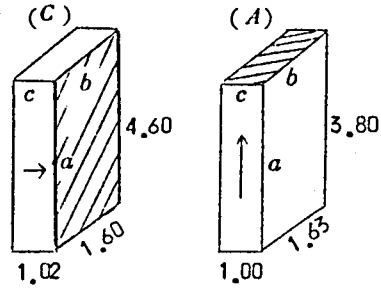
なお共振および反共振周波数の測定は第11.9図に示される定電流法で行ない、発振器の共振周波数は周波数カウンターで読みとった。

第11.10図および第11.11図は横軸に a の長さを取り、縦軸に共振周波数を示したものである。測定された振動の電気機械結合係数を

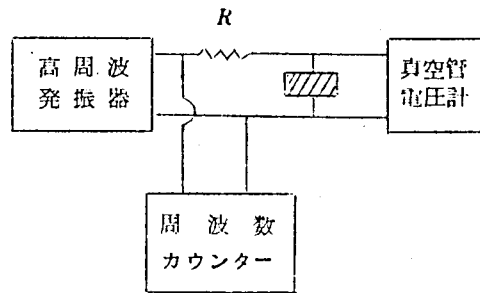
$$k^2 = 2.5 \frac{f_s - f_r}{f_r} \quad (11.36)$$

で計算し、 k の大きいものを多重丸で示し、振動の強さの目安とした。第11.10図と第11.11図で実線は $\delta = 0.30 \sqrt{\frac{E}{\rho}} = 4450 \text{ m/s}$ において(11.11)式を解いて得た計算値を記したものである。点線は角柱の3辺方向の縦振動の共振周波数 f_a 、 f_b および f_c を(11.1)式にしたがって計算した値を示したものである。

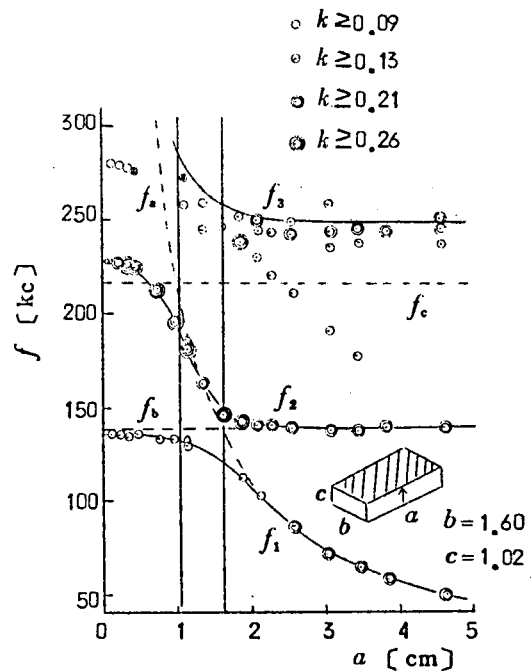
a が長いところ(3.0 cm以上)では第1共振は a 方向の縦振動と一致し、第2共振はほぼ f_b に等しく、第3共振は f_c より大きくなっている。第2と第3共振の共振周波数は(11.27)あるいは(11.28)式からわかるように γ に依存する。この2式を解くと



第11.8図



第11.9図



第11.10図

$$\omega_3^2 = \frac{(1-\delta)(1+r^2) + \sqrt{(1-\delta)^2(1+r^2)^2 - 4r^2(1-2\delta)}}{2(1+\delta)(1-2\delta)} \omega_b^2$$

$$= U_a^2 \omega_b^2 = U_r^2 \omega_c^2 \quad (11.37)$$

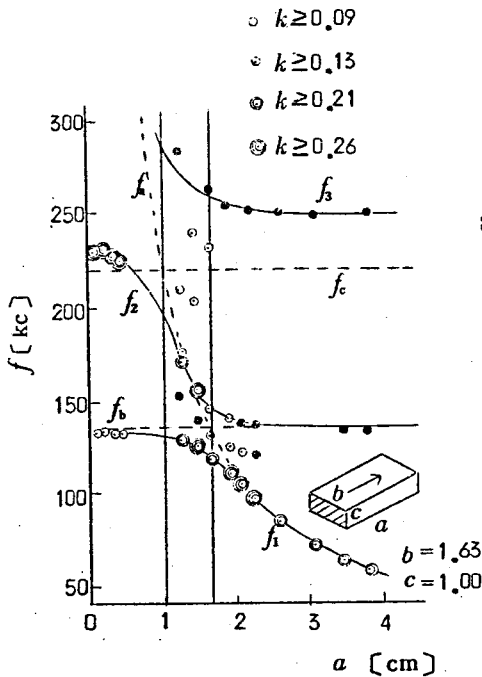
$$\omega_2^2 = \frac{(1-\delta)(1+r^2) - \sqrt{(1-\delta)^2(1+r^2)^2 - 4r^2(1-2\delta)}}{2(1+\delta)(1-2\delta)} \omega_b^2$$

$$= U_\beta^2 \omega_b^2 = U_\beta^2 \omega_c^2 \quad (11.38)$$

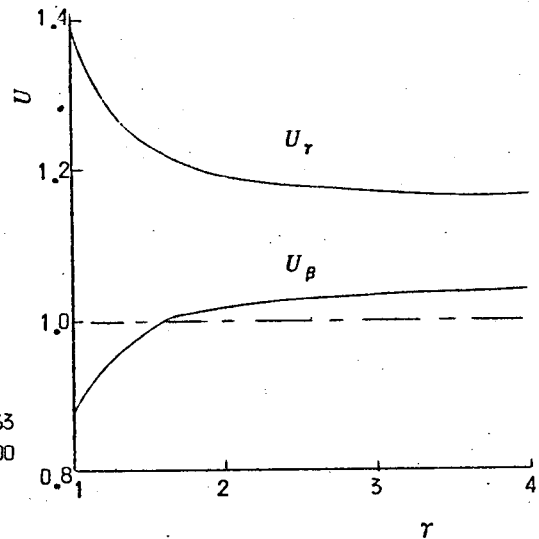
となる。ここに

$$\left. \begin{aligned} U_r^2 r^2 &= U_a^2 \\ U_\beta^2 r^2 &= U_\beta^2 \end{aligned} \right\} \quad (11.39)$$

である。これらの関数、 U_β および U_r と r との関係が第 11.12 図に示されている。ただし $\delta = 0.30$ としている。実験に用いた試料では $r = 1.6$ であるので $U_a = 0.999$ および $U_\beta = 1.217$ となる。したがって第 2 共振は $\omega_2 = 0.999 \omega_b$ ではほとんど f_b に一致し、第 3 共振は $\omega_3 = 1.217 \omega_c$ となり f_c の 1.217 倍になる。実測の結果もほぼこの値に一致することが示されている。



第 11.11 図



第 11.12 図

a が小さいところ(0.1 cm以下)では矩形板の振動で、第1と第2共振は(11.19)あるいは(11.20)式で与えられるが前と同様にこの2式を解いて

$$\begin{aligned}\omega_2^2 &= \frac{(1+r^2) + \sqrt{(1+r^2)^2 - 4r^2(1-\delta^2)}}{2(1-\delta^2)} \omega_b^2 \\ &= U_a'^2 \omega_b^2 = U_r'^2 \omega_c^2\end{aligned}\quad (11.40)$$

$$\begin{aligned}\omega_1^2 &= \frac{(1+r^2) - \sqrt{(1+r^2)^2 - 4r^2(1-\delta^2)}}{2(1-\delta^2)} \omega_b^2 \\ &= U_\beta'^2 \omega_b^2 = U_\delta'^2 \omega_c^2\end{aligned}\quad (11.41)$$

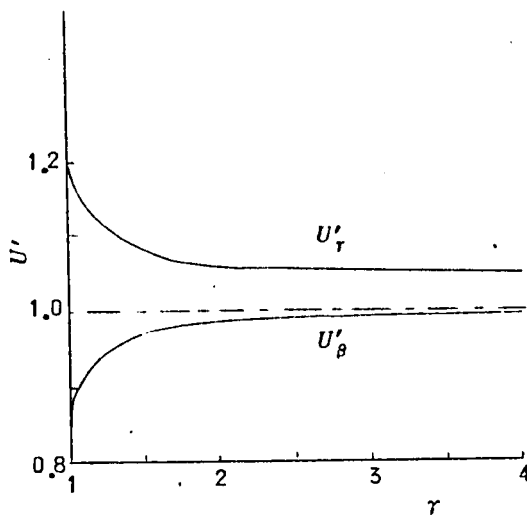
が得られる。ここに

$$\left. \begin{aligned}U_r'^2 r^2 &= U_a'^2 \\ U_\delta'^2 r^2 &= U_\beta'^2\end{aligned} \right\} \quad (11.42)$$

である。これらの関数、 U_β' および U_r' と r との関係が第11.13図に示されている。ただし $\delta = 0.30$ としている。実験に用いた試料では $U_\beta' = 0.974$ および $U_r' = 1.076$ となる。したがって第1共振は $\omega_1 = 0.974 \omega_b$ 、第2共振は $\omega_2 = 1.076 \omega_c$ となり実測値ともほぼ一致する。

11.2.3 振動姿態と振動の強さ

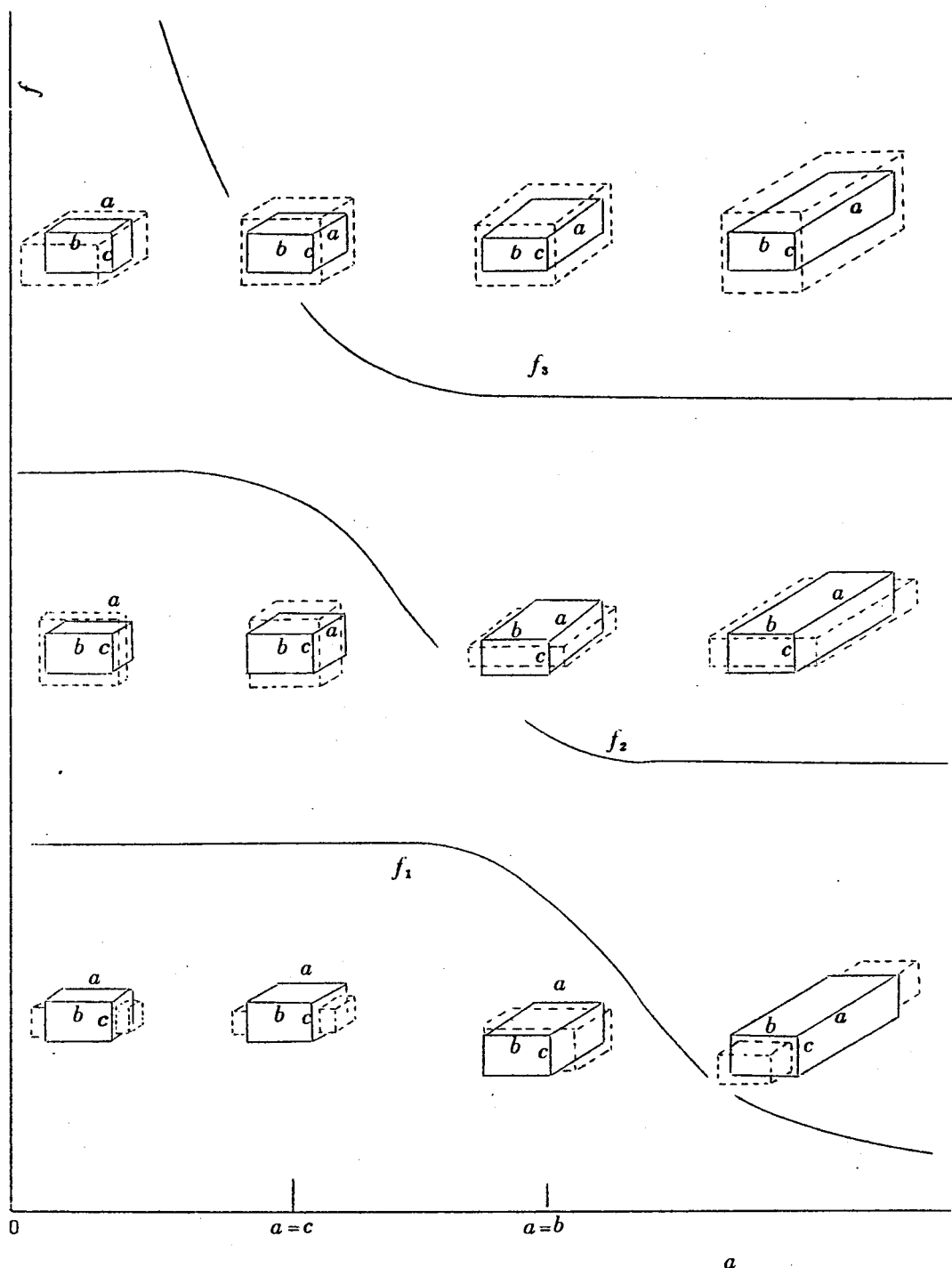
a 辺を順次短かくして行くと、 $a = b$ あるいは $a = c$ のところで結合が極めて大きくなるが、このときの振動姿態は模型的に第11.14図に示される。圧電振動子の場合



第11.13図

は圧電性を考慮に入れると振動姿態により振動が強くあらわれたり、弱くあらわれたりする。

いま $b > c$ の試料について考えると $a = b$ の近辺では第1共振と第2共振が結合を起し、第1共振は a, b 面の形状変化、第2共振は a, b 面の面積変化の振動姿態になる。圧電的性質を考慮に入れると試料Aでは分極軸方向が a 方向であるので第1共振は著しく強くなり、第2共振は弱くなる。また試料Cでは分極軸方向が c 方向にあるので第1共振は弱くなり、第2共振は強くなる。



次に $a = c$ の近くなると第2共振と第3共振が結合し、第2共振は a c 面の形状変化、第3共振は a c 面の面積変化（全体として体積変化）の振動姿態になる。圧電的性質を考えに入れると、試料Aでは第2共振は強くなり、第3共振は著しく小さくなる。また試料Cでは第2共振が強くなり、第3共振は著しく弱くなる。

実験の結果によると確かにこれらの傾向が認められている。

11.2.4 正四角柱振動子の結合振動

第11.1図において $b = c$ なる正四角柱振動子を考える。(11.11)式で

$$\omega_b = \omega_a \quad (11.43)$$

とおくと

$$\begin{aligned} & \omega^6(1 - 3\delta^2 - 2\delta^3) - \omega^4(1 - \delta^2)(\omega_a^2 + 2\omega_b^2) \\ & + \omega^2(2\omega_a^2\omega_b^2 + \omega_b^4) - \omega_a^2\omega_b^4 = 0 \end{aligned}$$

あるいは因数分解して

$$\left\{ \omega^2 - \frac{1}{1+\delta} \omega_b^2 \right\} \left\{ \omega^4 \frac{(1+\delta)(1-2\delta)}{1-\delta} - \omega^2 \left(\omega_a^2 + \frac{\omega_b^2}{1-\delta} \right) + \omega_a^2 \frac{\omega_b^2}{1-\delta} \right\} = 0 \quad (11.44)$$

となる。この式からわかるように正四角柱振動子では長さ a に無関係に

$$\omega^2 = \frac{1}{1+\delta} \omega_b^2 \quad (11.45)$$

なる共振が存在する。

また(11.44)式の第2項は

$$1 - \eta^2 = \frac{(1+\delta)(1-2\delta)}{1-\delta} \quad (11.46)$$

あるいは

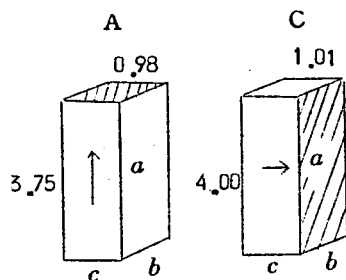
$$\eta^2 = \frac{2\delta^2}{1-\delta} \quad (11.47)$$

とおくと

$$\omega^4(1-\eta^2) - \omega^2(\omega_a^2 + \frac{\omega_b^2}{1-\delta}) + \omega_a^2 \frac{\omega_b^2}{1-\delta} = 0 \quad (11.48)$$

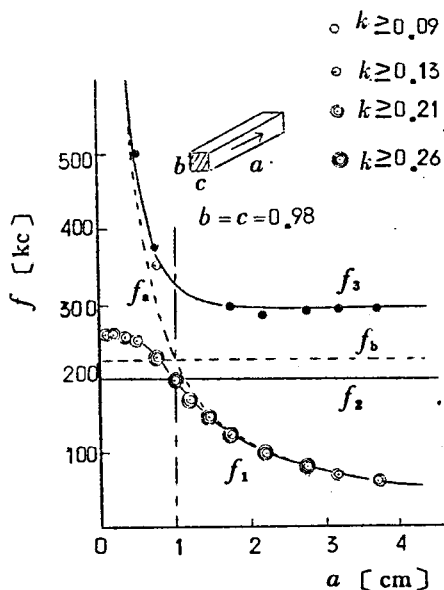
となり(11.19)あるいは(11.20)式と比較すると、 ω_a と $\frac{\omega_b}{\sqrt{1-\delta}}$ の振動が η なる結合係数で結合した2次元結合振動の式と一致する。いいかえると a 方向の縦振動(ω_a)と断面(正四角)の面積変化あるいは拡がり振動($\frac{\omega_b}{\sqrt{1-\delta}}$)とが結合係数 η で結合したものともみなすことができる。

第11.15図に示すような寸法の振動子を分極処理済みの磁器から切り出し、 a の長さを順次短かく切断して研磨しながら共振周波数と反共振周波数を測定した。測定は第11.9図の回路で行なった。測定結果が第11.16図と第11.17図に示されている。電気機械結合係数の大きいもの程多重丸で示し、

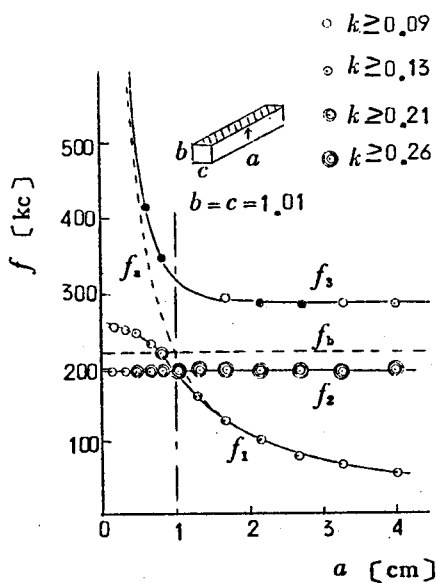


第11.15図

振動の強さの目安とした。第11.16図で a の大きいところ(3.0 cm以上)では第1共振の縦振動が強くあらわれ、 $a=b$ の近くでも面積変化の振動が強くあらわれる。第11.17図では



第11.16図



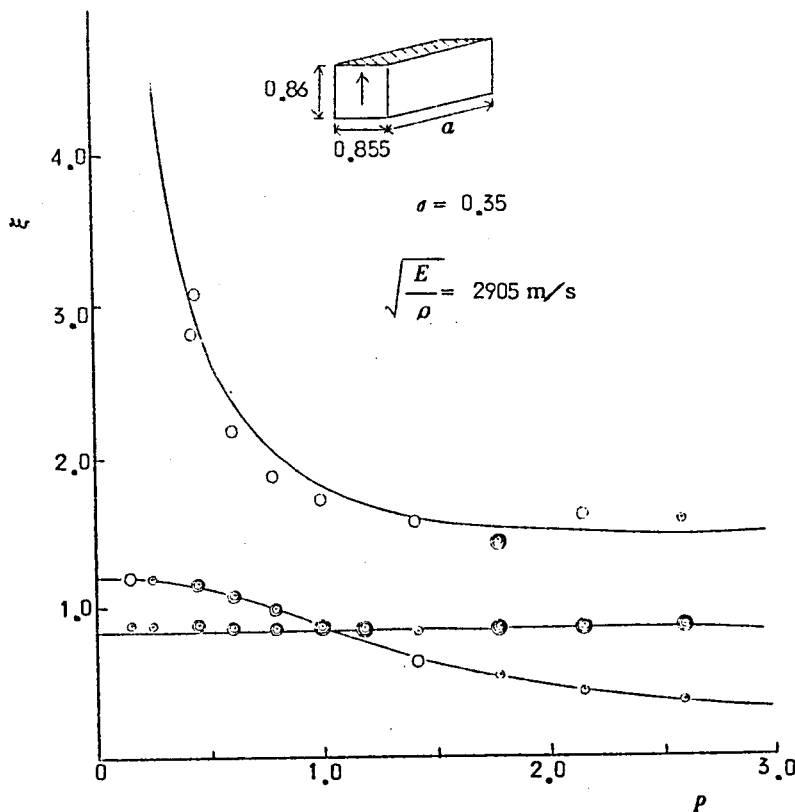
第11.17図

a の大きいところで a 方向の縦振動より正四角形断面が面積一定で形状変化する振動が強くなる。 $a = b = c$ では第3共振の体積変化の振動は著しく弱くなり観測されない。同図で実線は $\sigma = 0.30, \sqrt{\frac{E}{\rho}} = 4450 \text{ m/s}$ として計算した値である。また第11.18図と第11.19図はPZT磁器についての実験結果で、実線は $\sigma = 0.35, \sqrt{\frac{E}{\rho}} = 2905 \text{ m/s}$ として計算した値である。

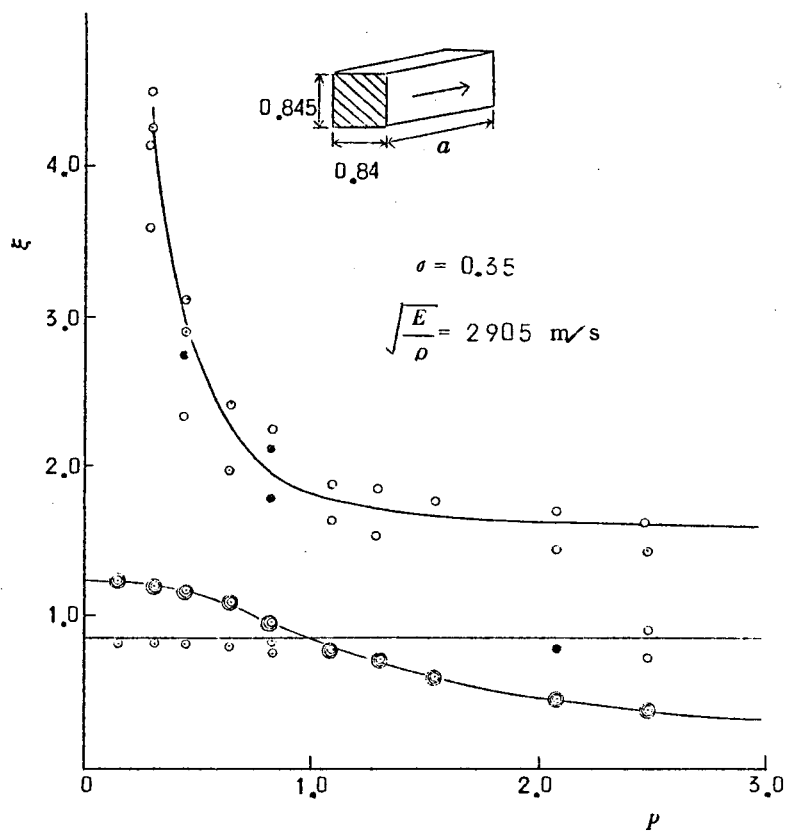
11.2.5 円柱振動子の結合振動

円柱の長さを l とすると、その方向の縦振動の共振角周波数は

$$\omega_1 = \frac{\pi}{l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (11.49)$$



第11.18図
— 185 —



第 11.19 図

で与えられ、半径 r の円板の径方向振動の共振角周波数は

$$\omega_r = \frac{R(\sigma)}{r \sqrt{1 - \sigma^2}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (11.50)$$

で与えられる。ただし $R(\sigma)$ は (11.4) 式で与えられることはすでに述べた。

さて円柱と正四角柱と比較すると l 方向の振動は a 方向の振動に対応し、径方向振動は正四角形板の面積変化の振動に対応する。

したがって

$$\omega_r^2 = \frac{1}{1 - \delta} \omega_r'^2 \quad (11.51)$$

あるいは

$$\omega_r' = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad d = \frac{\pi}{R(\sigma)} r \quad (11.52)$$

とおくと, ω_r' が正四角柱における b 方向あるいは c 方向の縦振動に対応することになる。したがって円柱の3次元結合の基本式は(11.44)式で

$$\omega_a = \omega_1, \quad \omega_b (= \omega_c) = \omega_r' \quad (11.53)$$

とおいて得られる。

$$\left\{ \omega^2 - \frac{\omega_r'^2}{1+\delta} \right\} \left\{ \omega^4 \frac{(1+\delta)(1-2\delta)}{1-\delta} - \omega^2 \left(\omega_1^2 + \frac{\omega_r'^2}{1-\delta} \right) + \omega_1^2 \frac{\omega_r'^2}{1-\delta} \right\} = 0 \quad (11.54)$$

あるいは

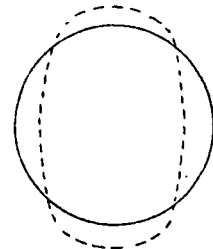
$$\left\{ \omega^2 - \frac{1-\delta}{1+\delta} \omega_r'^2 \right\} \left\{ \omega^4 \frac{(1+\delta)(1-2\delta)}{1-\delta} - \omega^2 (\omega_1^2 + \omega_r'^2) + \omega_1^2 \omega_r'^2 \right\} = 0 \quad (11.55)$$

となる。第1項から

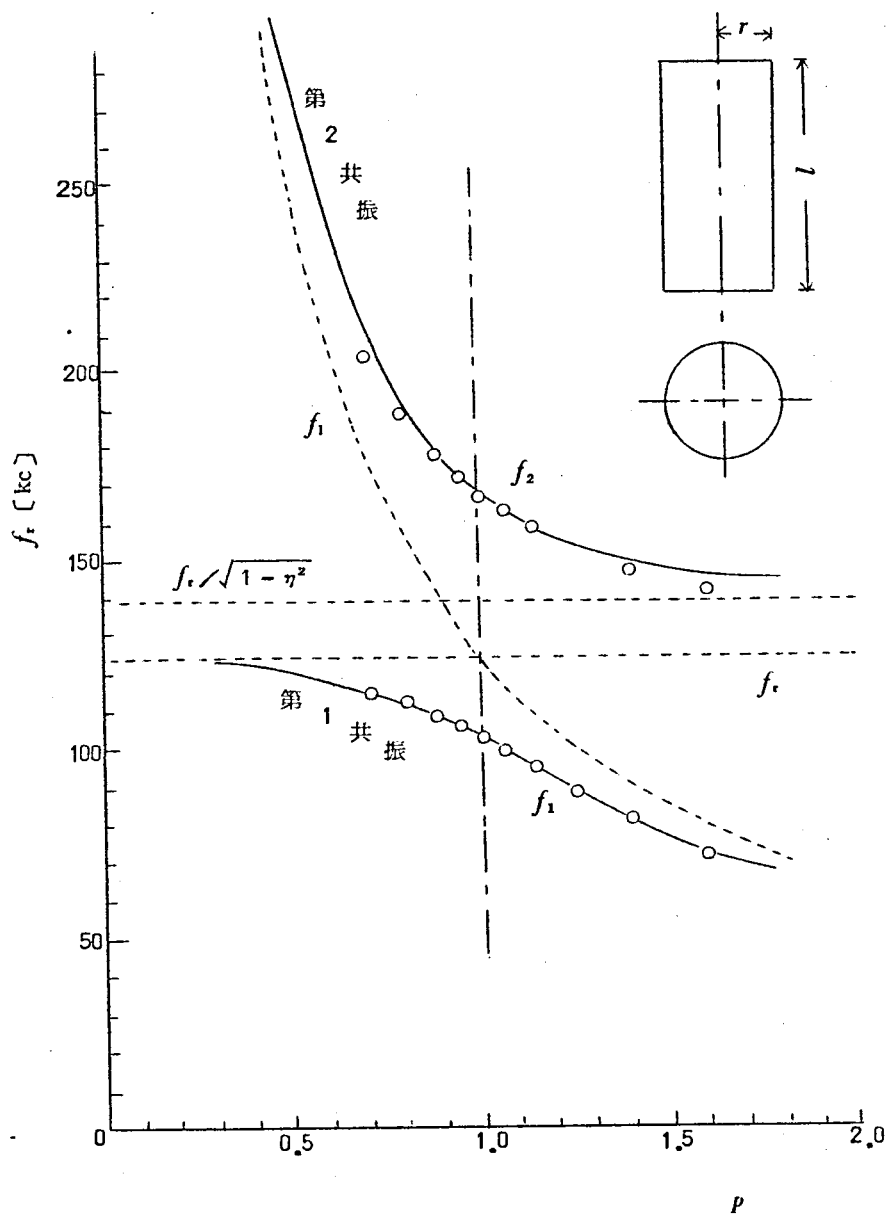
$$\omega^2 = \frac{1-\delta}{1+\delta} \omega_r'^2 \quad (11.56)$$

が得られるが, これは l の長さにかかわらず一定の共振角周波数を有する振動である。振動姿態は正四角柱との対応から第11.20図に示されるような円形断面の形状変化(変形振動)で長さ方向には伸縮しないものと考えられる。 l 方向に分極した圧電振動子ではこの振動姿態は圧電的に打消されて観測されない。

実験に使用した振動子は $r = 1.1 \text{ cm}$ の BaTiO_3 磁器振動子で $l = 4.01 \text{ cm}$ ($P = 2.45$) のものを順次研磨により短かくしながらその共振周波数を測定した。その結果が第11.21図に示されている。実線は $\sqrt{\frac{E}{\rho}} = 4100 \text{ m/s}$, $\eta = 0.45$ ($\sigma \simeq 0.27$) として計算した値ではば一致することがわかる。



第11.20図.

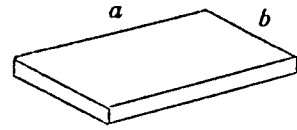


第11.21图

11.3 結合振動の電氣的等価回路(A32)

11.3.1 2次元結合の電氣的等価回路

第11.22図に示すような矩形板の結合振動はすでに述べたように第11.23図(a)あるいは(b)に示すような誘導結合の電氣的共振回路であらわすと、共振角周波数 ω は



第11.22図

$$\omega^4(1 - \delta^2) - \omega^2(\omega_a^2 + \omega_b^2) + \omega_a^2\omega_b^2 = 0 \quad (11.57)$$

となる。ここで

$$\left. \begin{aligned} \omega_a^2 &= \frac{1}{L_a C_a}, \quad \omega_b^2 = \frac{1}{L_b C_b} \\ \delta^2 &= \frac{M^2}{L_a L_b} \end{aligned} \right\} \quad (11.58)$$

である。

$$P = \frac{\omega_b}{\omega_a} = \frac{a}{b} \quad (11.59)$$

とにおいて(11.57)式を解くと

$$\omega^2 = \frac{(P^2 + 1) \pm \sqrt{(P^2 + 1)^2 - 4P^2(1 - \delta^2)}}{2(1 - \delta^2)} \omega_a^2 \quad (11.60)$$

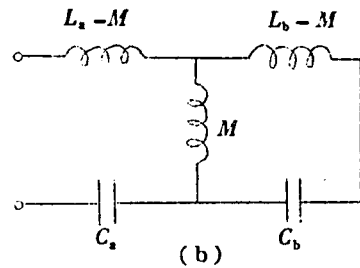
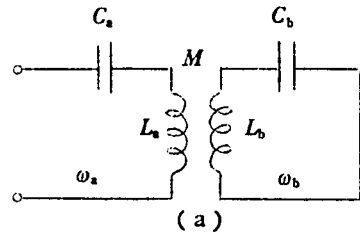
となる。

また第11.24図に示すような容量結合の電氣的共振回路であらわすと共振角周波数 ω は次式の解として求められる。

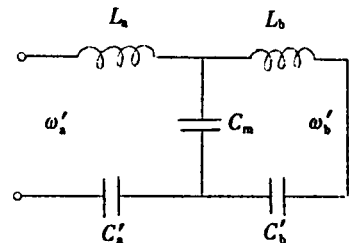
$$\omega^4 - \omega^2(\omega_a'^2 + \omega_b'^2) + \omega_a'^2\omega_b'^2(1 - \delta^2) = 0 \quad (11.61)$$

ここで

$$\omega_a'^2 = \frac{1}{L_a \left(\frac{1}{C_a'} + \frac{1}{C_m} \right)}, \quad \omega_b'^2 = \frac{1}{L_b \left(\frac{1}{C_b'} + \frac{1}{C_m} \right)}$$



第11.23図



第11.24図

$$\delta^2 = \frac{1}{C_m^2} \left/ \left(\frac{1}{C_s^2} + \frac{1}{C_m} \right) \left(\frac{1}{C_s'} + \frac{1}{C_m} \right) \right. \quad (11.62)$$

(11.61)式を解くと

$$\omega^2 = \frac{(P^2 + 1) \pm \sqrt{(P^2 + 1)^2 - 4P^2(1 - \delta^2)}}{2} \omega_s'^2 \quad (11.63)$$

となる。 $P \rightarrow \infty$, $P = 1$, $P \rightarrow 0$ のときの ω を求めて表にまとめたものが第11.2表である。

第11.2表

	誘導結合回路		容量結合回路	
	ω_1^2	ω_2^2	ω_1^2	ω_2^2
$P \rightarrow \infty$	ω_a^2	$\frac{1}{1 - \delta^2} \omega_b^2$	$(1 - \delta^2) \omega_a'^2$	$\omega_b'^2$
$P = 1$	$\frac{1}{1 + \delta} \omega_a^2$	$\frac{1}{1 - \delta} \omega_b^2$	$(1 - \delta) \omega_a'^2$	$(1 + \delta) \omega_b'^2$
$P \rightarrow 0$	ω_b^2	$\frac{1}{1 - \delta^2} \omega_a^2$	$(1 - \delta^2) \omega_b'^2$	$\omega_a'^2$

(11.57)式で

$$\omega_a^2 = \frac{\pi^2}{a^2} \frac{E}{\rho}, \quad \omega_b^2 = \frac{\pi^2}{b^2} \frac{E}{\rho} \quad (11.64)$$

とおいて ω_a および ω_b をそれぞれ a 方向および b 方向の縦振動の共振角周波数と考えるならば

(11.61)式では

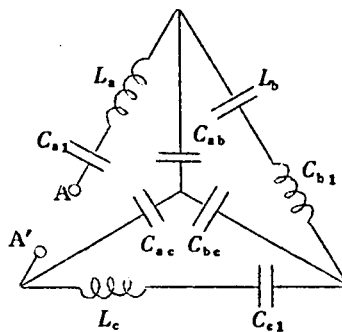
$$\omega_a'^2 = \frac{\pi^2}{a^2} \frac{E}{\rho} \frac{1}{1 - \delta^2}, \quad \omega_b'^2 = \frac{\pi^2}{b^2} \frac{E}{\rho} \frac{1}{1 - \delta^2} \quad (11.65)$$

とおいて ω_a' および ω_b' をそれぞれ a 方向および b 方向の横振動の共振角周波数と考えると(11.

57)式と(11.61)式は全く同一内容をあらわしていることになる。

11.3.2 3次元結合振動の電気的等価回路

3次元結合を容量結合の電気的等価回路で示すと第11.25図のようになる。 $A A'$ 端子からみたインピーダンス最小の条件からこの回路の共振角周波数 ω を求めると次式のようにになる。



第11.25図

$$\begin{aligned} \omega^6 - \omega^4 (\omega_a'^2 + \omega_b'^2 + \omega_c'^2) + \omega^2 (\omega_a'^2 \omega_b'^2 + \omega_b'^2 \omega_c'^2 + \omega_c'^2 \omega_a'^2) \\ - \omega_a'^2 \omega_b'^2 \omega_c'^2 (1 - 3\kappa^2 + 2\kappa^3) \\ = 0 \end{aligned} \quad (11.66)$$

ただし

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_a} &= \frac{1}{C_{a1}} + \frac{1}{C_{ab}} + \frac{1}{C_{ac}}, & \frac{1}{C_b} &= \frac{1}{C_{b1}} + \frac{1}{C_{bc}} + \frac{1}{C_{ba}} \\ \frac{1}{C_c} &= \frac{1}{C_{c1}} + \frac{1}{C_{ca}} + \frac{1}{C_{cb}} \\ \kappa_{ab}^2 &= \frac{1}{C_{ab}^2} \Big/ \frac{1}{C_a} \cdot \frac{1}{C_b}, & \kappa_{bc}^2 &= \frac{1}{C_{bc}^2} \Big/ \frac{1}{C_b} \cdot \frac{1}{C_c} \\ \kappa_{ca}^2 &= \frac{1}{C_{ca}^2} \Big/ \frac{1}{C_c} \cdot \frac{1}{C_a} \\ \kappa &= \kappa_{ab} = \kappa_{bc} = \kappa_{ca} \quad (\text{等方性}) \end{aligned} \quad (11.67)$$

とおいている。さらに

$$\delta = \frac{\kappa}{1 + \kappa} \quad (11.68)$$

とおくと*(11.66)式は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \omega^6 - \omega^4 (\omega_a'^2 + \omega_b'^2 + \omega_c'^2) + \omega^2 \frac{(1 - 2\delta)}{(1 - \delta)^2} (\omega_a'^2 \omega_b'^2 + \omega_b'^2 \omega_c'^2 + \omega_c'^2 \omega_a'^2) \\ - \frac{(1 + \delta)(1 - 2\delta)^2}{(1 - \delta)^3} \omega_a'^2 \omega_b'^2 \omega_c'^2 = 0 \end{aligned} \quad (11.69)$$

* 付録I参照

したがって ω_a' , ω_b' および ω_c' をそれぞれ a , b および c 方向の厚み振動と考え

$$\left. \begin{aligned} \omega_a'^2 &= \omega_a^2 \frac{1-\delta}{(1+\delta)(1-2\delta)} & \omega_b'^2 &= \omega_b^2 \frac{1-\delta}{(1+\delta)(1-2\delta)} \\ \omega_c'^2 &= \omega_c^2 \frac{1-\delta}{(1+\delta)(1-2\delta)} \end{aligned} \right\} (11.70)$$

とおくと (11.69) 式は (11.11) 式と全く一致することがわかる。

11.4 結合振動理論の誤差

11.4.1 2次元結合振動理論の誤差

矩形板 (長辺を a , 短辺を b とする) の2次元結合振動の式は次式で示される。

$$\omega_1^2 = \omega_a^2 \frac{(1+P^2) - \sqrt{(1+P^2)^2 - 4P^2(1-\delta^2)}}{2(1-\delta^2)} = \omega_a^2 U_a^2 \quad (11.71)$$

$$\omega_2^2 = \omega_a^2 \frac{(1+P^2) + \sqrt{(1+P^2)^2 - 4P^2(1-\delta^2)}}{2(1-\delta^2)} = \omega_a^2 U_\beta^2 \quad (11.72)$$

ただし

$$\omega_a^2 = \frac{\pi^2}{a^2} \frac{E}{\rho}, \quad P = \frac{a}{b} \quad (11.73)$$

である。これらの式でポアッソン比を σ として

$$\delta = \sigma \quad (11.74)$$

とおくと, すでに述べたように $P \rightarrow 0$ あるいは $P \rightarrow \infty$ の極限において理論式と一致する。

$P = 1$ すなわち正方形の薄板の振動についてはすでに弾性学的に解析が行なわれていて, 形状変化の振動姿態は, ラーメの振動様式と称され, その共振周波数の厳密解は次式で与えられている⁶⁰⁾

$$f = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{(1+\sigma)}} \quad (11.75)$$

結合振動理論では(11.71)式で $P = 1$ とにおいて

$$\omega_1 = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{(1+\delta)}} \quad (11.76)$$

となり、 $\delta = \sigma$ とおけば完全に一致する。

次に正方形の薄板の面積変化の振動は数学的に厳密解は求められないが、Ekstein⁽⁵⁸⁾、Mähly⁽⁵⁹⁾および尾上⁽⁶⁰⁾等によって近似解が得られている。最近発表された尾上氏の計算によると

$$f = \frac{\zeta}{\pi} \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{1-\sigma^2}} \quad (11.77)$$

ただし

$$\zeta \sin \zeta = \sigma (4 + \sigma) (\zeta \cos \zeta - \sin \zeta) \quad (11.78)$$

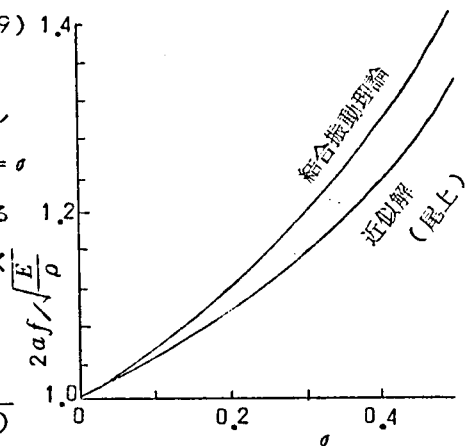
で、誤差は0.3%以内と報告されている。結合振動理論では(11.72)式で $P = 1$ とおくと

$$\omega_2 = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{1-\delta}} \quad (11.79)$$

となる。第11.26図は両者の違いを σ の関数として示したものである。すなわち結合振動理論で $\delta = \sigma$ とおくと、実際の共振周波数より高めに計算される訳である。その差は $\sigma = 0.3$ で約3%程度で詳しくは第11.27図に示す。同図で α は

$$\alpha = 1 - \frac{(\text{尾上氏の近似解})}{(\text{結合振動理論で}\delta = \sigma\text{とおいた値})}$$

(11.80)

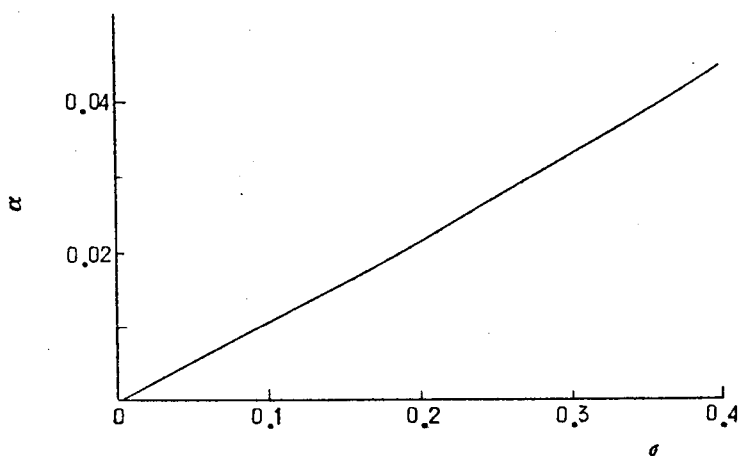


第11.26図

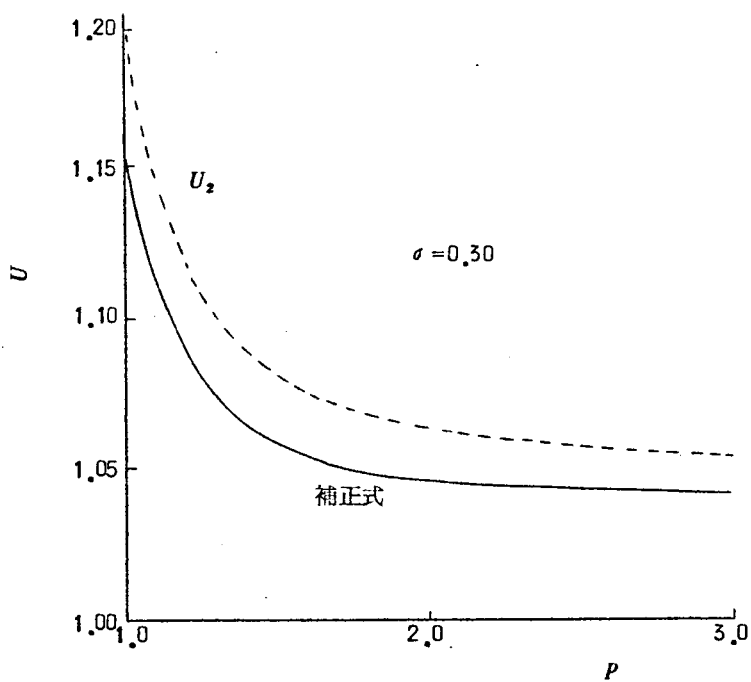
である。

以上は $P = 1$ の場合についての誤差を検討したわけであるが、 $P \neq 1$ のところでは当然 $P = 1$ のときより誤差は減る。したがって(11.72)式にある補正を施すと P の全領域にわたってかなり近似の高い結合振動の式が得られる。種々の近似が考えられるが、次の式でかなり満足な結果が得られる。

$$\begin{aligned}
 \omega_2^2 &= \omega_1^2 \frac{(1+P^2) + \sqrt{(1+P^2)^2 - 4P^2(1-\sigma^2)}}{2(1-\sigma^2)} \left(1 - \frac{\alpha}{P}\right)^2 \\
 &= \omega_1^2 U_a^2 \left(1 - \frac{\alpha}{P}\right)^2 \\
 &= \omega_b^2 \frac{U_a^2}{P^2} \left(1 - \frac{\alpha}{P}\right)^2
 \end{aligned} \tag{11.81}$$



第 11.27 图



第 11.28 图

$\sigma = 0.30$ の場合について補正を施さない(11.72)式と補正を施した(11.81)式について図示したものが第11.28図である。

11.4.2 ポアッソン比の測定

振動子材料のポアッソン比は、振動子の設計に際して重要な定数であるが、その測定方法は従来次のような方法が採用されている。

(1) 異なる形状の試料(たとえば棒状試料と円板試料)を用意して(11.1)式～(11.4)

式とから計算する方法

(2) 円板試料で異なる振動様式を励振して求める方法⁽⁶⁾

などがある。(1)の方法は全く材質の同じものを用意する必要がある。(2)の方法は圧電振動子では非対称の電極を設けるとかなり楽に種々の振動状態が励起でき簡便な方法といえる。

角板の場合には結合振動を利用する方法が簡単である。ただし $P = 1$ すなわち正方形の薄板では第11.27図に示したように補正を施す必要がある。また $P \neq 1$ の場合には(11.81)式の近似式を用いれば良い。

$$q = \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{1}{\left(1 - \frac{\alpha}{P}\right)} \quad (11.82)$$

とおくと(11.71)式と(11.77)式とから

$$1 - \sigma^2 = \frac{(1 + P^2)^2}{P^2} \frac{q^2}{(1 + q^2)^2} \quad (11.83)$$

となり σ が求められる。この方法で求めた σ の値の誤差は次の方法で検討した。

円板を用意しその径方向振動の共振周波数を測定した。これは(11.4)式であらわされる。この円板から任意の寸法比 P の矩形板を切出し、結合振動の共振周波数を測定し(11.83)式を用いて σ と $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ を求め、この $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ を用いて径方向振動から σ を計算して比較した。その結果が第11.3表に示されている。

11.4.3 3次元結合振動理論の誤差

角柱振動子における3次元結合振動理論の誤差を見出すことは、たとえば立方体の共振周波数についてさえ厳密解が得られていないので確かめることはできない。2次元結合振動理論式の誤差が高い共振周波数の振動状態であられ、とくに $P = 1$ のときに最高になることから

第 11.3 表

	寸 法 [cm]	$\sqrt{\frac{E}{\rho}} [\frac{m}{s}]$	σ
BaTiO ₃ 磁器	4.6 ϕ ×0.2	3 7 5 0	0.334
(G 入り)	3.6×2.4×0.2	3 7 5 0	0.330
PZT 磁器 (101)	2.84 ϕ ×0.208	3 3 3 0	0.281
	1.89×1.595×0.208	3 3 3 0	0.277
PZT 磁器 (103)	2.835 ϕ ×0.210	3 0 9 5	0.305
	2.12×1.58×0.210	3 0 9 5	0.292
PZT 磁器 (105)	2.830 ϕ ×0.205	3 1 4 0	0.287
	2.07×1.605×0.205	3 1 4 0	0.288

類推して立方体の呼吸振動について誤差が最大になると考えられる。

第 11.2.5 節に述べたように、円板の径方向振動が (11.51) 式で示される縦振動の結合の結果あらわれる高い周波数の共振であると仮定すると、この考えを拡張して球の共振周波数をあらわす式が導かれる。球の振動に対しては弾性学的に近似解が得られるので、この両者の比較で結合振動理論の誤差を推定してみる。

3次元結合振動の式から、立方体の共振周波数は次のようになる。

$$\text{立方体の呼吸振動} \quad \omega^2 = \frac{1}{1-2\sigma} \omega_1^2 \quad (11.84)$$

$$\text{変形振動} \quad \omega^2 = \frac{1}{1+\sigma} \omega_1^2 \quad (11.85)$$

ここで円柱の振動の場合と同様に (11.50) 式から

$$\omega_3^2 = \omega_1'^2 = (1-\sigma) \omega_1^2 = (1-\sigma) \frac{[R(\sigma)]^2 E}{r^2} \frac{1}{\rho (1-\sigma^2)} \quad (11.86)$$

とおくと、結合振動から求めた球の振動は次式のようになる。

$$\text{球の呼吸振動} \quad \omega_3^2 = \frac{1-\sigma}{1-2\sigma} \omega_1^2 = \frac{[R(\sigma)]^2 E}{r^2} \frac{1}{\rho (1-2\sigma)} \frac{1}{1+\sigma} \quad (11.87)$$

$$\text{球の変形振動} \quad \omega_1^2 = \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \omega_1^2 = \frac{[R(\sigma)]^2 E}{r^2} \frac{1}{\rho (1+\sigma)^2} \quad (11.88)$$

一方 Love によれば⁶⁰⁾

$$\text{球の変形振動} \quad \omega_1'^2 = \frac{\pi^2 \beta_1^2}{r^2} \frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\sigma)} \quad (11.89)$$

$$\sigma = 0.25 \text{ のとき} \quad \beta_1 = 0.84$$

$$\sigma = 0.5 \text{ のとき} \quad \beta_1 = 0.848$$

$$\text{球の呼吸振動} \quad \omega_3'^2 = \frac{\pi^2 \beta_2^2}{r^2} \frac{E}{\rho} \frac{1-\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \quad (11.90)$$

$$\sigma = 0.25 \text{ のとき} \quad \beta_2 = 0.816$$

$$\text{球の振り振動} \quad \omega_4'^2 = \frac{(1.8346 \times \pi)^2}{r^2} \frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\sigma)} \quad (11.91)$$

である。上記の両者の比較のため $\sigma = 0.25$ として計算すると次のようになる。

(a) 3次元結合振動から求めた式

$$\text{球の呼吸} \quad \omega_3 = 2.5513 \frac{1}{r} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (11.92)$$

$$\text{球の変形} \quad \omega_1 = 1.6136 \frac{1}{r} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (11.93)$$

(b) Love の式

$$\text{球の呼吸} \quad \omega_3' = 2.8082 \frac{1}{r} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (11.94)$$

$$\text{球の変形} \quad \omega_1' = 1.6690 \frac{1}{r} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (11.95)$$

これらの結果から Love の式が正しいと仮定すると 3次元結合理論の式は、球の変形に対して 3.3% 程低く、球の呼吸に対して 9.2% 程低いことになる。

次にボールベアリングについて第 11

29 図に示すような装置で共振周波数を測定した。その結果が第 11.4 表に示されている。Love の式によれば $\sigma = 0.25$ のとき $\frac{\omega_2'}{\omega_1'} = 2.184$ $\sigma = 0.5$ のとき $\frac{\omega_2'}{\omega_1'} = 2.164$ となるので、 f_1 を球の変形と考えると f_2 と f_3 の何れが球の呼吸振動の共振周波数かわからない。し

たがって Love の式の誤差の程度は分ら

ないが 3次元結合振動の式の誤差は高々 10% であろうと推定される。

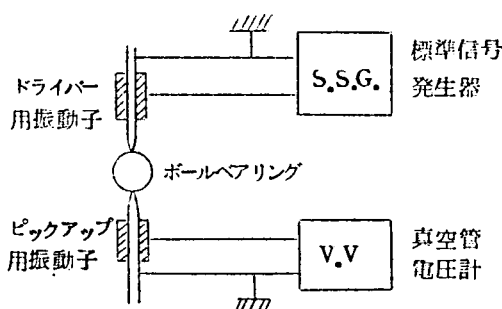


図 12.29 図

第 11.4 表

	f_1 [kc]	f_2 [kc]	f_2/f_1	f_3 [kc]	f_3/f_1
1	427,702	852,142	1,992	870,386	2,035
2	427,786	852,383	1,995	871,247	2,037
3	428,110	852,400	1,991	871,349	2,035
4	428,006	852,111	1,991	870,287	2,033

11.5 迂り振動

最近通信に用いられる搬送波はますます高い周波数が採用されつつあるので、これにともなって高周波のメカニカルフィルタあるいはセラミックフィルタが要求されている。第11.1節に示したように同一寸法の振動子では厚み振動の共振周波数をもっとも高いが、他の振動姿態との結合振動のため複雑な周波数スペクトラムを示し、その周波数付近で単一共振を得ることはむずかしい。これに対して迂り振動は他の振動様式（縦波）との結合はないと考えられるので、上記の目的に使用されようとしている。迂り振動には次の2種類が存在する。

(a) 薄板の厚み迂り振動（厚みを t とする）

$$f_{t.} = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (11.96)$$

(b) 角板の面迂り振動（面の寸法を a および b とする）⁽¹⁰⁾

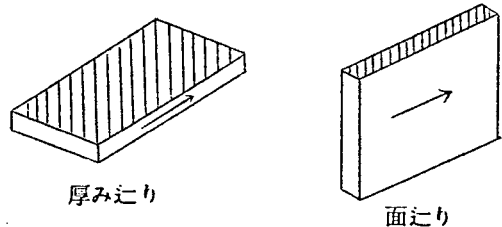
$$f_{t.} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}} \quad (11.97)$$

ただし、 μ はラーメの弾性定数で、ヤング率やポアソン比と次の関係がある。

$$\mu = \frac{E}{2(1+\sigma)} \quad (11.98)$$

圧電振動子で迂り振動を起させるためには第11.30図に示すように分極軸と平行に電極を付けて励振すれば良い。

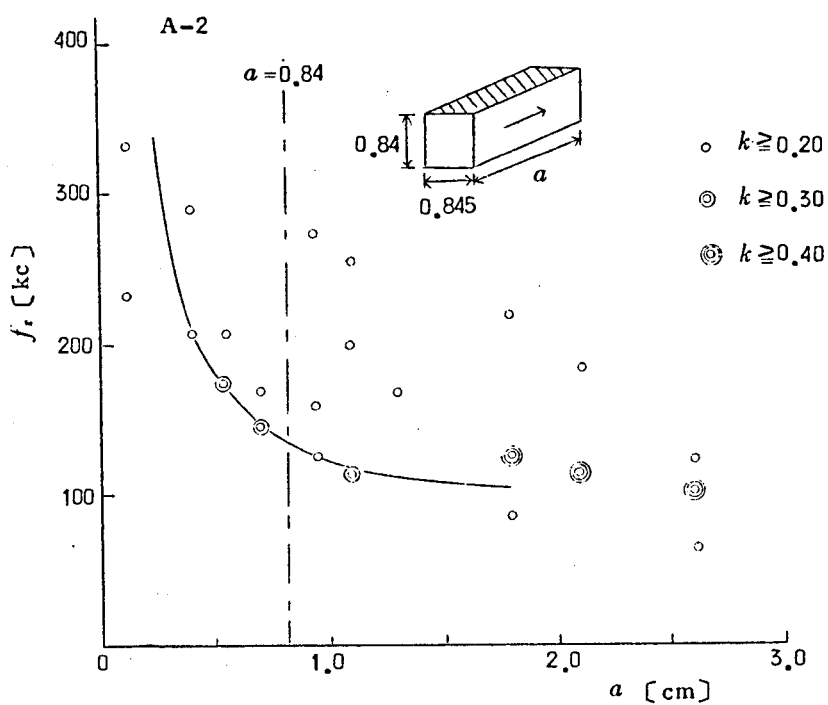
第11.18図および第11.19図に示す実験に用いたPZT磁器を用い、電極をつけ変えて迂り振動を励起させたとき



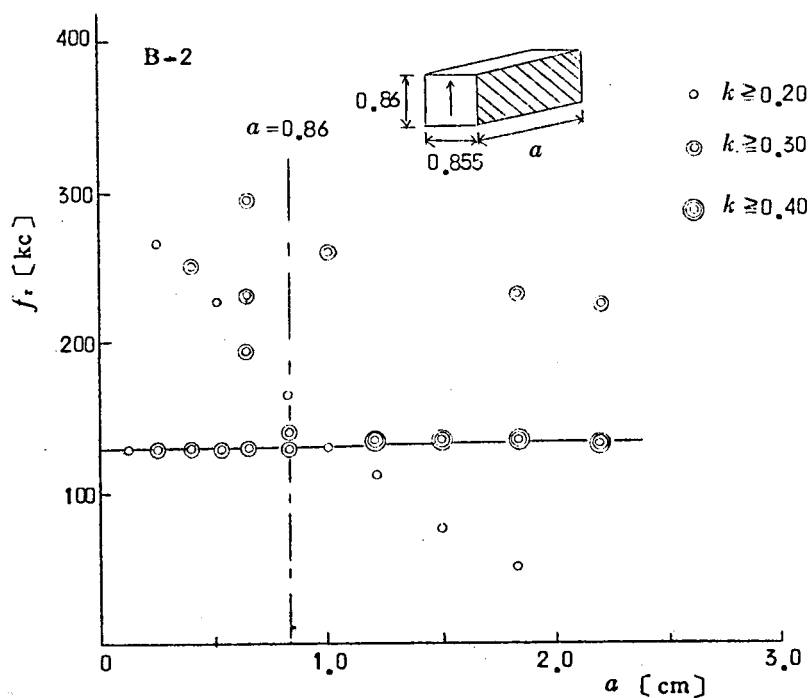
第11.30図

の共振周波数が第11.31図、第11.32図および第11.33図に示す。第11.32図は a 辺の寸法を変えた場合で、136 kc 付近の振動が強くあらわれ a の寸法に依らないので厚み迂りと考えられるが、この結果から $\sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$ を求めると

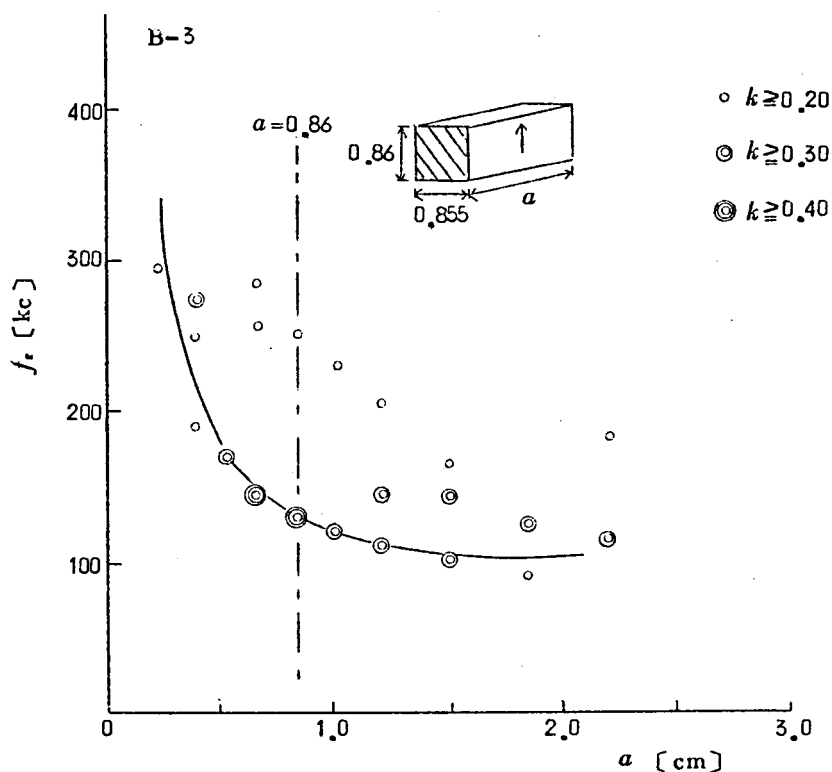
$$\sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = 2320 \text{ m/s} \quad (11.99)$$



第 11.31 図



第 11.32 図



第 11.33 図

となる。第 11.18 図および第 11.19 図で用いた $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ と $\sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$ の比をとると

$$\sqrt{\frac{E}{\rho}} / \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = 1.25 \quad (11.100)$$

となる。 $a = 0.35$ とすると (11.98) 式から

$$\sqrt{\frac{E}{\rho}} / \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = 1.64 \quad (11.101)$$

となり、かなりの相違がある。

一方第 11.31 図から a 辺の寸法が変化すると共振周波数が変化するので、むしろ厚み b ではなく面 a と考えた方が説明が容易である。したがって第 11.31 図、第 11.32 図、および第 11.33 図ともに面 a と考えると第 11.5 表に示すように (11.98) 式の関係に近づくことがわかる。

第 11.5 表

試 料	面 の 寸 法		f_{11}	$\sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{E}{\rho}} = 2905 \text{ m/s}, \sigma = 0.35$ として計算した値
	a	b			
A-2	0.84 cm	0.84 cm	132 kc	1570 m/s	1770 m/s
B-2	0.86	0.855	136	1650	
B-3	0.86	0.84	134	1670	

第 11.31 図, 第 11.32 図および第 11.33 図の実線は第 11.5 表 の 数値を用いて (11.97) 式で計算した値である。第 11.33 図で a の寸法が短かくなれば当然厚みより振動に移行する筈で, すでに述べた結合振動理論で説明しようと試みたが, 現在では好結果が得られていない。今後に残された課題の一つである。

11.6 あ と が き

本章において得られた結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 有限な寸法を有する振動子の共振周波数を計算する基本式を 3 次元結合振動の概念を導入して求め, 圧電磁器振動子を用いて実測した結果と非常に良く一致することを明らかにした。
- (2) 特殊な場合として正四角柱振動子では長さ方向と断面の拡がり振動の 2 次元結合と考えて良いことを明らかにした。
- (3) 結合振動理論における結合係数とポアッソン比の関係を明らかにし, とくに 2 次元結合振動理論の誤差を求め, 補正した結合振動の式を導き, 正方形板あるいは矩形板を用いてポアッソン比の測定を容易にした。
- (4) 結合振動理論を拡張して球の振動に対する共振周波数を求める 3 次元結合振動理論の誤差は高々 10% であることを明らかにした。
- (5) じり振動様式についても実験的研究を行ない, 振動子設計の資料を得た。

第 12 章 強誘電性圧電材料の弾性定数と その温度特性

12.1 ま え が き

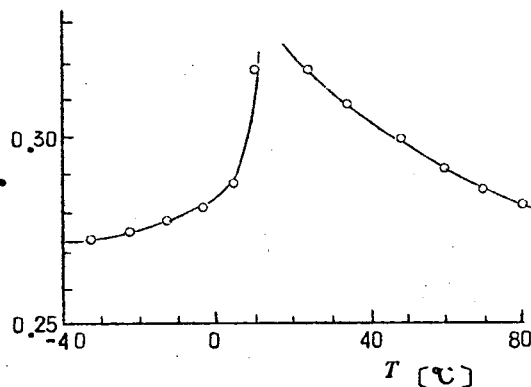
BaTiO₃ 磁器は 120°C にキュリー点を有し、さらに 0°C 付近にも結晶転移点を有しているので、室温付近における誘電的性質、圧電的性質ならびに弾性的性質もかなりの温度依存性を有する。(Ca_{0.95}, Ba_{0.05}) TiO₃ 磁器では結晶転移点が -30°C 付近にまで低下するので、その温度特性はかなり改善される。PZT 磁器はキュリー点が 250°C 以上で、BaTiO₃ 系磁器に比べると高く、室温付近の温度特性もさらに改善される。これらを電気音響変換素子として使う場合、その温度特性がしばしば問題となるので、詳しくこれらを検討し、従来一定とみなされていたポアソン比の温度依存性もしらべた。また振動子の共振周波数は試料の弾性定数（ヤング率やポアソン比等）と寸法の関数であらわされ、振動形態により関数の形も異なる。したがって結合振動理論を適用すると、寸法比を変えることにより共振周波数の温度係数をある範囲内で制御できる。これらについて以下に述べる。

12.2 BaTiO₃ 磁器の温度特性^{(A33)(A34)(A35)}

実験用試料として第 12.1 表に示されるような寸法の磁器を用意した。角柱状試料には両端面に銀電極を焼付けその方向に分極処理した。円板と角板状試料はともに広い面（4×3.5 の面）に電極を焼付け分極処理を施した。

第 12.1 図は角板の結合振動についての 2 つの共振周波数 f_{e1} と f_{e2} から前章で述べた方法で求めたポアソン比 σ を示したものである。

第 12.2 図は 3 つの試料の共振周波数から計算で求めた音速 ($\sqrt{\frac{E}{\rho}}$) である。角柱は辺比が 3 であるので前章にしたがって補正してある。円板試料から求めた $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ は第 12.1 図の σ を用いて計算したものである。第 12.3 図は 3 試料について 20°C における共振周波数を基準にとり他の温度における共振周



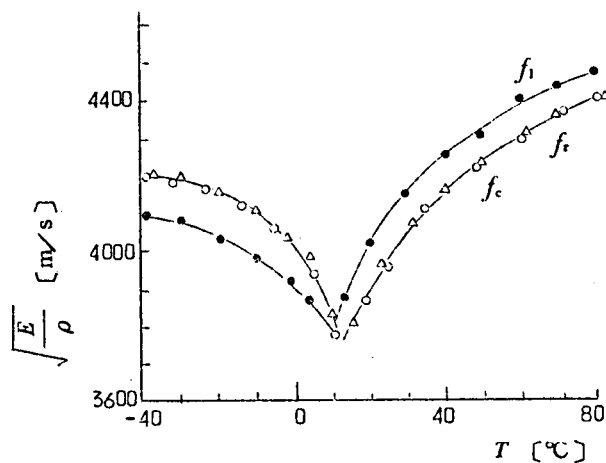
第 12.1 図

波数の変化を図示したものである。この図から振動姿態が異なると共振周波数の温度特性が異なることが分る。また試料から求めた $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ の値が多少異なるが、粉体の成型条件、焼成条件などによるばらつきである。とくに 10℃ 付近の結晶転移点も試料により多少異なるようだ。

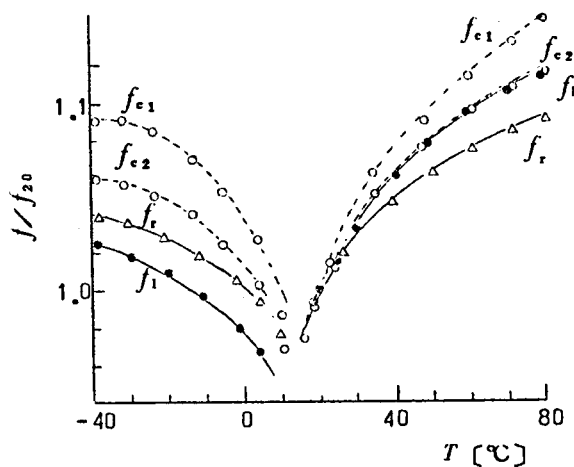
第 12.1 表

	寸 法	振動姿態
角柱	3 × 1 × 1 cm	縦 振 動
円板	2.3 φ × 0.2 "	径方向振動
角板	4.5 × 3 × 0.2 "	結合 振 動

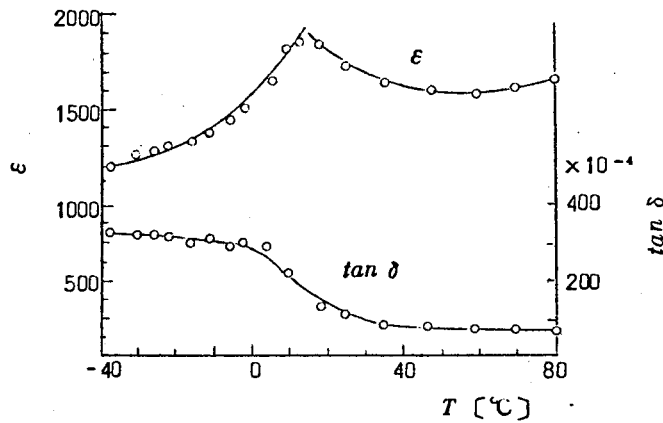
なお参考のため第 12.4 図に誘電率と $\tan \delta$ の温度特性を第 12.5 図に電気機械結合係数の温度特性を示した。



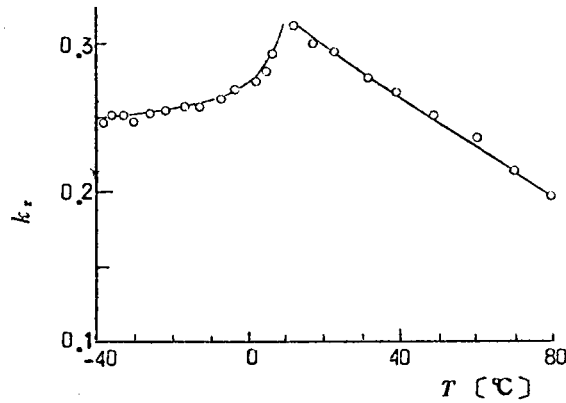
第 12.2 図



第 12.3 図



第 12.4 図



第 12.5 図

12.3 BaTiO₃単結晶の温度特性^(A36)

磁器は微結晶の集まりであるので磁器の異方性などを考えるとき、単結晶の性質を知ることが意義がある。また最近単結晶の製法も進み、将来圧電材料として使用される見込みがある。しかし現在では完全に歪のない単一分域の単結晶は得られないので測定者によって測定値が異なる⁽⁶³⁾。筆者は電々公社電気通信研究所の和久茂氏より提供された単結晶について諸特性の測定を行なった。

12.3.1 誘電的性質

使用した試料の寸法およびQメータで測定した誘電率の値を第12.2表に示す。偏光顕微鏡で観察したところかなりきれいな、c分域の結晶で一部にa分域が存在している。一方誘電率

第 12.2 表

試料	寸 法	誘電率	測 定 条 件
№ 1	$4.5 \times 3.0 \times 0.6 \text{ mm}$	465	100kc, $V_{dc} = 3.34 \text{ kV/cm}$
№ 2	$5.5 \times 3.0 \times 0.25$	432	80kc, $V_{dc} = 3.34 \text{ kV/cm}$

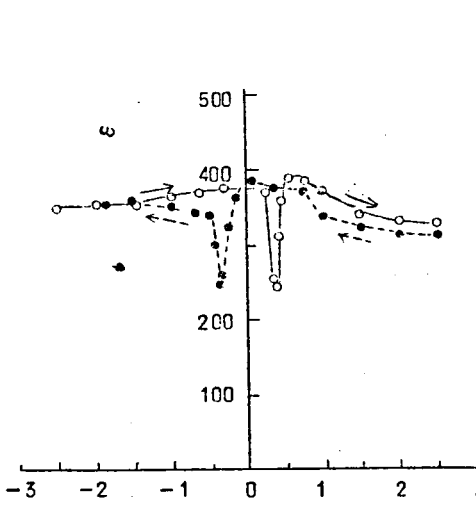
の値も Merz や Devonshire⁽⁶⁴⁾ 等による c 分域単結晶の誘電率 220 に比べてやや高く a 分域の存在が考えられる。

第 12.6 図は試料 № 1 について誘電率の直流電圧特性を示すもので不十分なが domain clamping effect⁽⁶⁵⁾ がみとめられる*¹。この測定結果から電気機械結合係数 (k) を求めることができる*²。第 12.6 図から自由結晶の誘電率 ϵ^T および拘束された結晶の誘電率 ϵ^S を求めると

$$\epsilon^T = 340 \quad \epsilon^S = 250$$

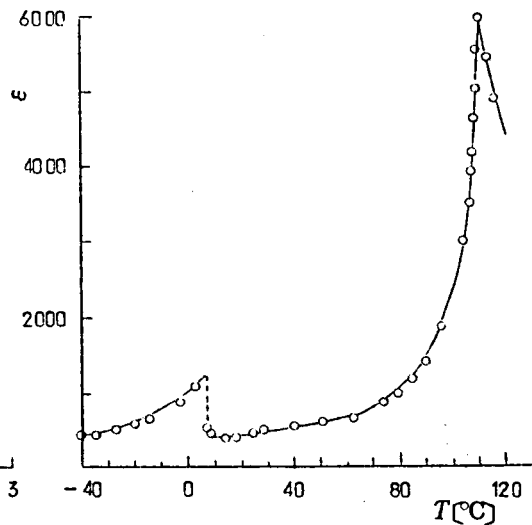
なる値が得られ

$$\frac{\epsilon^S}{\epsilon^T} = 1 - k^2 \quad (12.1)$$



第 12.6 図

$V_{dc} \text{ (kV/cm)}$



第 12.7 図

*1 誘電率の値が第 12.2 表の値に比べて低い、これは電極の一部がはがれたためである。

*2 付録 J 参照

に代入すると

$$k = 0.51$$

となり Drougard 等の値 0.5 とほぼ一致する。

第 12.7 図は誘電率の温度特性で、測定に際しては常に 1.5 kV/cm の直流電圧を印加した。

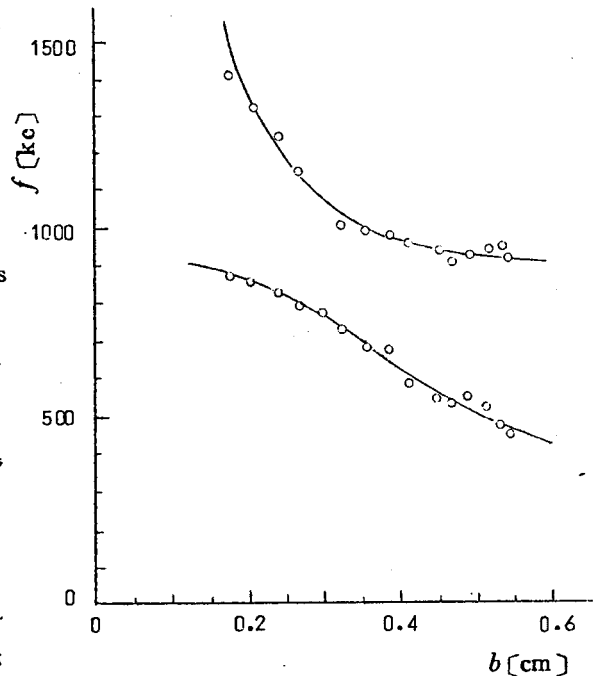
12.3.2 弾性的性質と圧電的性質

まず試料 No. 2 の長辺 (b) を次第に研磨してゆき、その都度共振周波数を測定して弾性定数を求めた。すなわち 5 kV/cm の直流電界で 3 時間分極処理を行ない、約 15 時間放置したのち残留分極を利用して共振周波数の測定

を行なった。第 12.8 図は長辺および短辺方向の共振周波数と試料寸法との関係を示す。結合振動の理論を適用すると

$$\sigma = 0.32, \sqrt{\frac{E_1}{\rho}} = 5270 \text{ m/s}$$

なる値が得られる。この値を用いて計算した共振周波数が同図で実線で示されている。両者の一致はかなり良好である。なお試料寸法が正方形に近付くにつれて高い共振周波数の振動が弱くなり、低い方のそれは強くなる。これは結晶が単一 c 分域ではなく a 分域が存在するためにあらわれる現象と考えられる。



第 12.8 図

つぎに試料 No. 1 について共振周波数と直流電圧との関係を求めた。その結果の一例が第 12.9 図に示される。またこの結果から計算された σ と $\sqrt{\frac{E_1}{\rho}}$ がそれぞれ第 12.10 図と第 12.11 図に示されている。これらの図からわかるように直流電圧を加えると結晶は次第に単一 c 分域に近付き、辺方向振動の音速 $\sqrt{\frac{E_1}{\rho}}$ は大になり σ は小さくなる。残留分極の状態では

$$\sigma = 0.325 \sqrt{\frac{E_1}{\rho}} = 5060 \text{ m/s}$$

なる値が得られた。試料№1と№2の定数における差異は α 分域の存在する割合が異なるため、誘電率を比較すると第12.2表から№2の方が α 分域が少ないといえる。 σ と $\sqrt{\frac{E_1}{\rho}}$ を比較しても第12.3表に示すように№2の方が α 分域が少ないといえる。

第12.3表

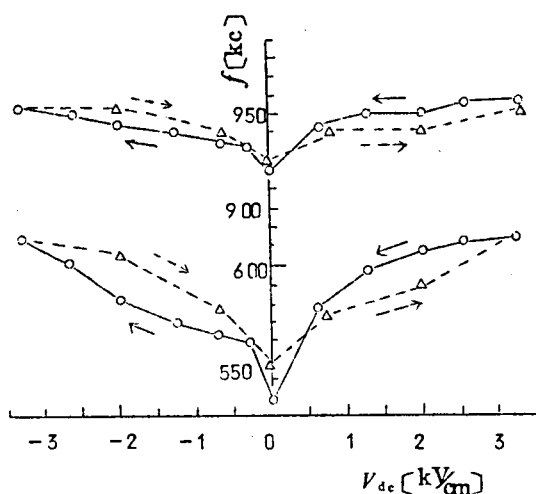
試料	σ	$\sqrt{\frac{E_1}{\rho}}$
№1	0.325	5060
№2	0.316	5270

第12.12図は厚み振動の共振周波数と反共振周波数と思われるもので、動インピーダンスの最小と最大になる周波数である。 σ の値として0.325とすると厚み振動の共振周波数から

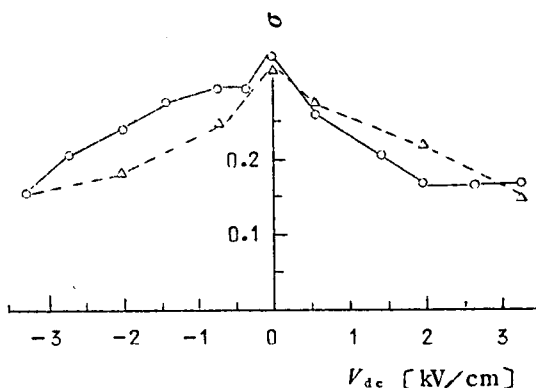
$$\sqrt{\frac{E_3}{\rho}} = 4430 \text{ m/s}$$

が得られる。ヤング率の値を求めると

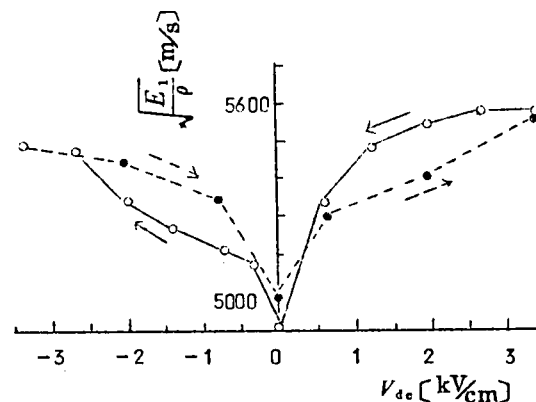
$$E_3 = 1.08 \times 10^{12} \text{ dyne/cm}^2$$



第12.9図



第12.10図



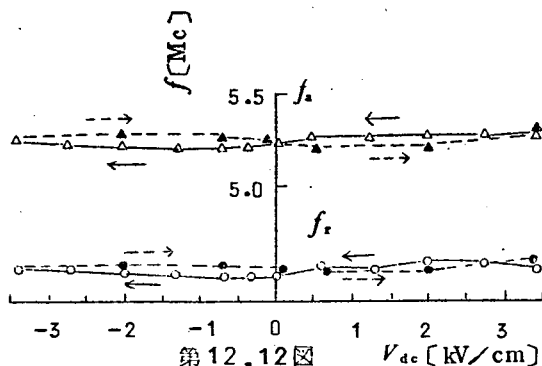
第12.11図

$$E_1 = 1.41 \times 10^{12} \text{ dyne/cm}^2$$

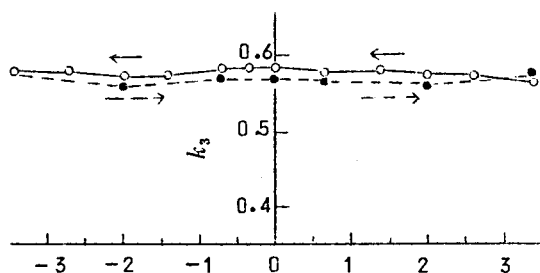
となる。

第 12.13 図は k_3 の 直流電圧特性
である。

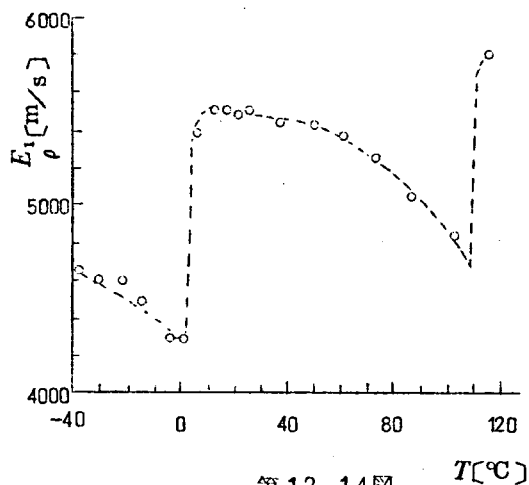
第 12.14 図は試料 No. 1 の音速 $\sqrt{\frac{E_1}{\rho}}$
の温度特性で、測定には常に 1.5 kV/cm
の直流電圧を印加した。第 12.15 図
は σ の温度特性である。



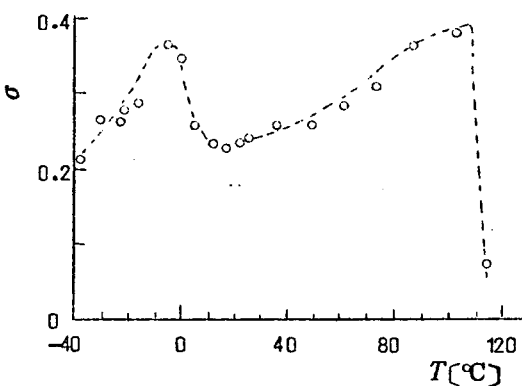
第 12.12 図



第 12.13 図 $V_{dc} [\text{kV/cm}]$



第 12.14 図 $T [^\circ\text{C}]$

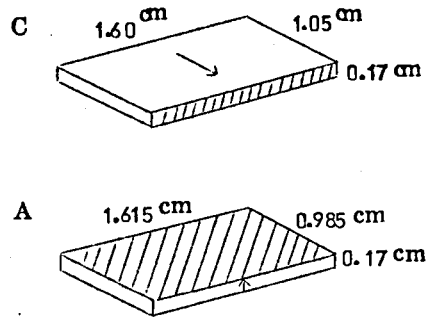


第 12.15 図 $T [^\circ\text{C}]$

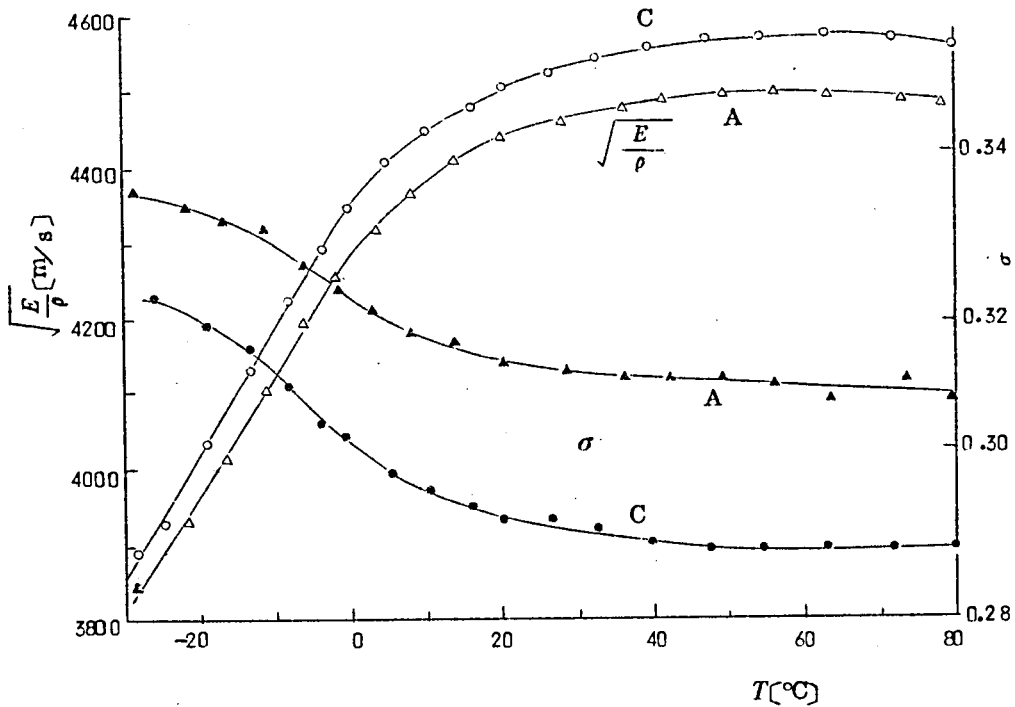
12.4 $(\text{Ba}_{0.96} \text{Ca}_{0.04}) \text{TiO}_3$ 磁器の温度特性^(A37)

この材料は主として第 1 部の実験に使用したもので、誘電的性質の温度特性については、すでに述べてあるのでここでは弾性的性質について述べる。

まず第12.16図に示すような矩形板2枚を用意してその共振周波数の温度特性を測定し、結合振動理論から σ と $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ を求めた。第12.17図はその結果を示したものである。ほぼ純粋なBaTiO₃磁器に比べて10℃付近の結晶転移点が低温に移行したため、室温付近の温度係数はかなり改善されていることがわかる。第12.18図はヤング率Eの温度特性を示したもので、試料により約3%ほど違っている。これは分極軸方向と垂直方向とに異方性が存在するためである。



第12.16図



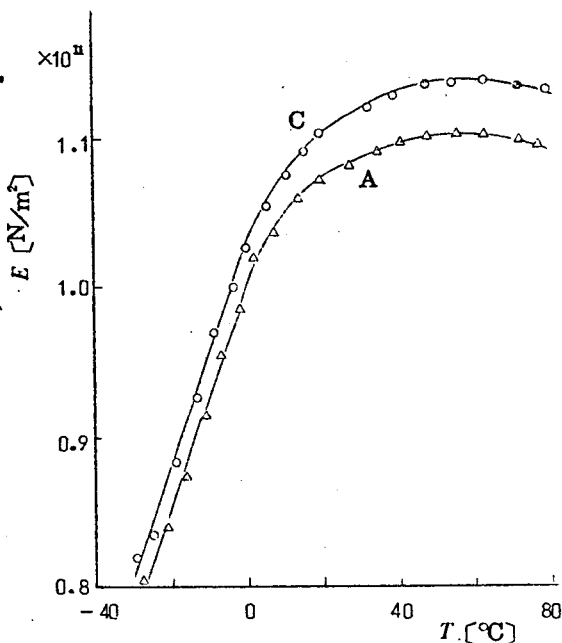
第12.17図

12.5 PZT磁器の温度特性^(A38)

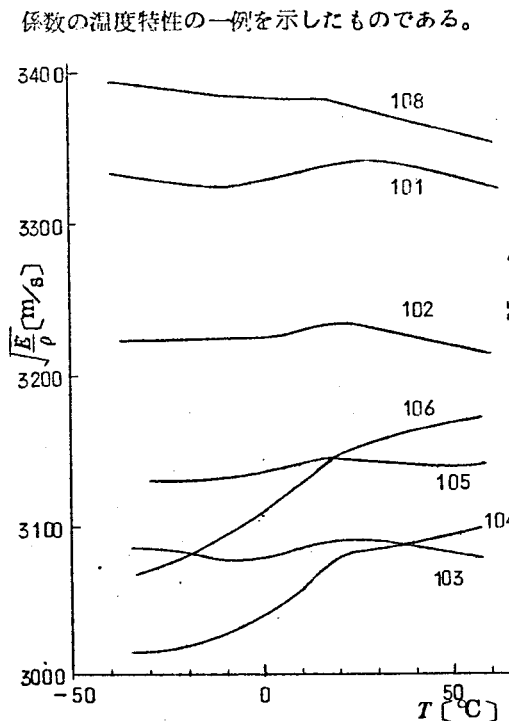
PbTiO₃-PbZrO₃系磁器はその成分比を変えるとPbTiO₃ 45%-PbZrO₃ 55%付近に結晶の転移点が存在し、正方晶系から菱面体晶系に変わる。この相転移付近の成分比からなる固

溶体は圧電材料として優れた性質を有して、とくに電気機械結合係数が高く、キュリー温度も250℃以上で、共振周波数の温度依存性が小さく、セラミックフィルタ始め各種の電気音響変換素子に用いられつつある。

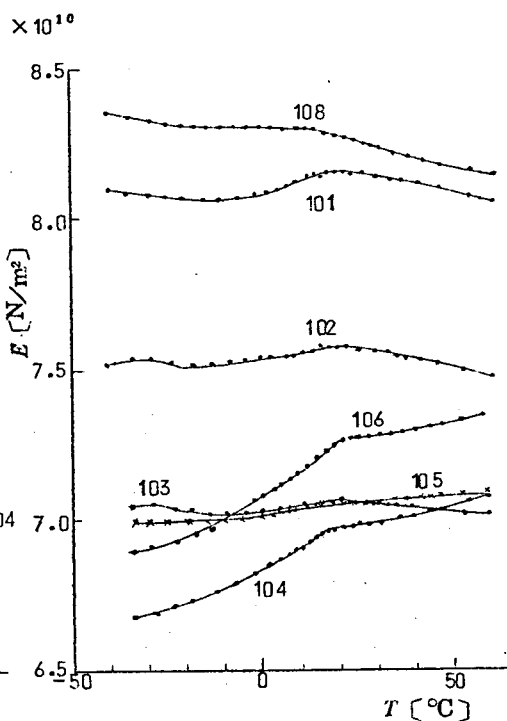
第12.4表に示す成分比の異なるPZT磁器を用意し、その温度特性を測定した。第12.19図および第12.20図は $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ および E の温度特性を示したもので、BaTiO₃系磁器に比較するとその温度依存性は著しく改善されていることが分る。第12.21図はポアソン比 σ の温度特性を示したものである。第12.22図は円板の径方向振動における電気機械結合係数の温度特性の一例を示したものである。



第12.18図



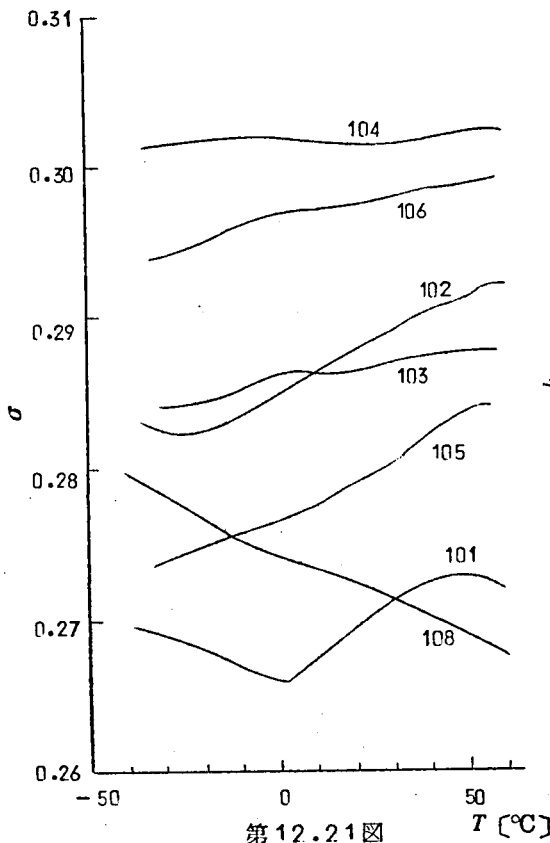
第12.19図



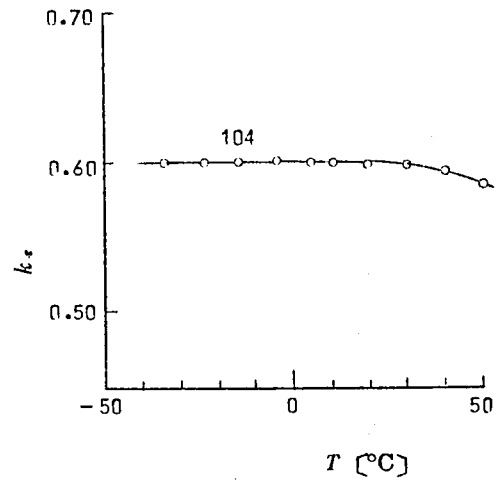
第12.20図

第12.4表

試料番号	成 分 比				k_r	$\rho(\text{kg/m}^3)$
	Pb	Sr	Zr	Ti		
101	95	5	56	44	0.49	7.22×10^3
102	95	5	55	45	0.53	7.23
103	95	5	54	46	0.58	7.40
104	95	5	53	47	0.61	7.35
105	95	5	52	48	0.57	7.15
106	92.5	7.5	54	46	0.55	7.31
108	90	10	58	42	0.48	7.24



第12.21図



第12.22図

12.6 磁器振動子の温度特性の制御 (A39)

磁器振動子はすぐれた圧電的性質を有しているが従来温度特性の点で水晶振動子に劣っているため、周波数標準あるいは高級フィルター等に用いられなかったが、最近PZT磁器が開発され水晶振動子に近い特性のものが要求されつつある。

使用周波数が決定されると、振動子の設計に際して任意の振動状態を用いることができる。さらに結合振動を利用する場合には、寸法および寸法比を変えて同一共振周波数を得ることができる。

一方振動子の共振周波数は材料のヤング率、ポアソン比、ならびに寸法の関数であらわされるが、振動状態によりこれらの関数の形が異なる。結合振動を利用するときには共振周波数は寸法比にも依存する。したがって同一材料の振動子でも形状を変えることにより、共振周波数の温度係数を制御できる。以下これらの点について述べる。

12.6.1 単純な振動状態を用いた振動子の温度係数

単純な振動状態を有する振動子、いいかえると細い棒の縦振動（長さ l ）、薄い板の厚み振動（厚さ t ）、および円板の径方向振動（半径 r ）などの共振周波数をそれぞれ f_l 、 f_t および f_r とするとすでに述べたように次式であらわされる。

$$f_l = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (12.2)$$

$$f_t = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \quad (12.3)$$

$$f_r = \frac{R(\sigma)}{2\pi r} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{1-\sigma^2}} \quad (12.4)$$

振動子の質量を M 、体積を V とすると、密度 ρ は M/V で与えられるから ρ もまた寸法の関数である。材料の線膨張係数を $\frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$ であらわすと上記の共振周波数の温度係数は次のようになる。

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \alpha \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT} + \frac{1}{2} \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} + \frac{1}{2} \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (12.5)$$

ここで α は

縦振動の場合 $\alpha_l = 0$

厚み振動の場合 $\alpha_t = \frac{\sigma^2 (2 - \sigma)}{(1 - \sigma)(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}$

径方向振動の場合 $\alpha_r = \frac{\sigma \sqrt{1 - \sigma^2}}{R(\sigma)} \frac{d \left(\frac{R(\sigma)}{\sqrt{1 - \sigma^2}} \right)}{dT}$ (12.6)

で与えられる。したがって上記3つの振動状態ではその共振周波数の温度係数はポアソン比の温度係数にかかる係数 α のみが異なっていることがわかる。たとえば $\sigma = 0.27$ とすると $\alpha_l \cong 0.296$, $\alpha_r \cong 0.158$, $\sigma = 0.30$ で $\alpha_l = 0.420$, $\alpha_r = 0.170$ となる。すなわちポアソン比の温度係数がヤング率の温度係数より大きいときには振動状態により共振周波数の温度係数に差が著しくあらわれる。

12.6.2 結合振動を用いた振動子の温度係数

2辺の長さが a および b である矩形板の共振周波数は

$$f_1^2 = \frac{(1 + P^2) - \sqrt{(1 + P^2)^2 - 4P^2(1 - \sigma^2)}}{2(1 - \sigma^2)} f_s^2 \quad (12.7)$$

$$f_2^2 = \frac{(1 + P^2) + \sqrt{(1 + P^2)^2 - 4P^2(1 - \sigma^2)}}{2(1 - \sigma^2)} f_s^2 \quad (12.8)$$

で与えられる。ただし

$$f_s^2 = \frac{1}{(2a)^2} \frac{E}{\rho}, \quad P = \frac{a}{b} \quad (12.9)$$

である。厳密には第11章でのべたように f_2 には補正を施す必要があるが、補正の割合はポアソン比の変化に対して極く僅かであるので省略した。上式から共振周波数の温度係数を計算すると、前と同様に

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \alpha_s \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT} + \frac{1}{2} \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} + \frac{1}{2} \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (12.10)$$

となる。ここで α は

$$f_1 \text{ に対して } \alpha_{11} = \frac{\sigma^2}{2(1-\sigma^2)} \left[1 - \frac{(1+P^2)}{\sqrt{(1+P^2)^2 - 4P^2(1-\sigma^2)}} \right] \quad (12.11)$$

$$f_2 \text{ に対して } \alpha_{12} = \frac{\sigma^2}{2(1-\sigma^2)} \left[1 + \frac{(1+P^2)}{\sqrt{(1+P^2)^2 - 4P^2(1-\sigma^2)}} \right] \quad (12.12)$$

である。

角柱振動子の各辺の長さを a , b および c として一辺が他辺に対して長い場合, すなわち $c > a$, $c > b$ とすると第 1 共振は c 方向の縦振動となりその共振周波数は

$$f_1 = \frac{1}{2c} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (12.13)$$

で第 2 および第 3 共振はそれぞれ次式で与えられる。

$$f_2^2 = \frac{(1-\sigma)(1+P^2) - \sqrt{(1-\sigma^2)^2(1+P^2)^2 - 4P^2(1-2\sigma)}}{2(1+\sigma)(1-2\sigma)} f_1^2 \quad (12.14)$$

$$f_3^2 = \frac{(1-\sigma)(1+P^2) + \sqrt{(1-\sigma^2)^2(1+P^2)^2 - 4P^2(1-2\sigma)}}{2(1+\sigma)(1-2\sigma)} f_1^2 \quad (12.15)$$

ただし

$$f_1^2 = \frac{1}{(2a)^2} \frac{E}{\rho}, \quad P = \frac{a}{b} \quad (12.16)$$

である。共振周波数の温度係数はそれぞれ次式で与えられる。

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \alpha_{2a} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT} + \frac{1}{2} \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} + \frac{1}{2} \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (12.17)$$

ここで α_{2a} は

$$\left. \begin{array}{l} f_1 \text{ に対して } \alpha_{21} = 0 \\ f_2 \text{ に対して } \\ f_3 \text{ に対して } \end{array} \right\} \quad (12.18)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{22} \\ \alpha_{23} \end{aligned} \right\} = \frac{\sigma}{2} \left[\frac{-(1+P^2) \mp \frac{4P^2 - (1-\sigma)(1+P^2)^2}{\sqrt{(1-\sigma)^2(1+P^2)^2 - 4P^2(1-2\sigma)}}}{(1+P^2)(1-\sigma) \mp \sqrt{(1-\sigma)^2(1+P^2)^2 - 4P^2(1-2\sigma)}} + \frac{1+4\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \right]$$

つぎに $b = c$ なる正四角柱振動子については a の長さに無関係な共振周波数

$$f_1 = \frac{1}{2b} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{1+\sigma}} \quad (12.19)$$

が存在するが他の2つの共振周波数はそれぞれ次式で与えられる。

$$f_2^2 = \frac{(1+P'^2) - \sqrt{(1+P'^2)^2 - 4P'^2(1-\eta^2)}}{2(1-\eta^2)} f_1^2 \quad (12.20)$$

$$f_3^2 = \frac{(1+P'^2) + \sqrt{(1+P'^2)^2 - 4P'^2(1-\eta^2)}}{2(1-\eta^2)} f_1^2 \quad (12.21)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} f_1^2 &= \frac{1}{(2a)^2} \frac{E}{\rho} \quad , \quad P' = \frac{P}{\sqrt{1-\sigma}} \quad , \quad P = \frac{a}{b} \\ \eta^2 &= \frac{2\sigma^2}{1-\sigma} \end{aligned} \right\} \quad (12.22)$$

である。したがって共振周波数の温度係数は次式の形で与えられる。

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \alpha_{31} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT} + \frac{1}{2} \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} + \frac{1}{2} \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (12.23)$$

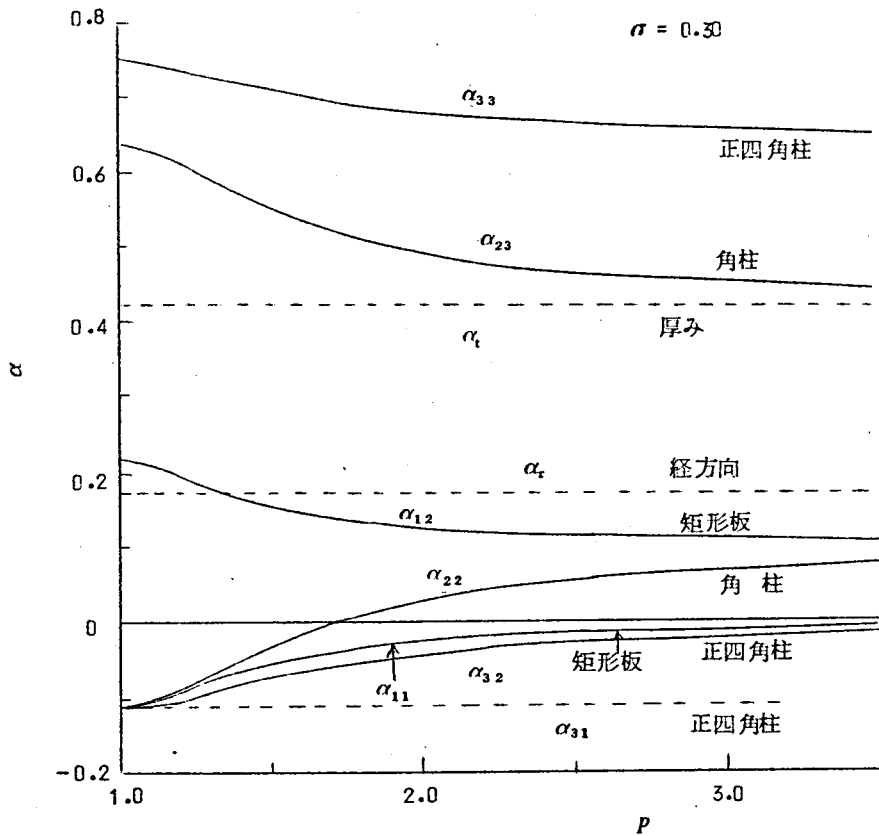
ここで α_{31} は

$$\left. \begin{aligned} f_1 \text{ に対して} \quad \alpha_{31} &= -\frac{1}{2} \frac{\sigma}{1+\sigma} \\ \left. \begin{aligned} f_2 \\ f_3 \end{aligned} \right\} \text{ に対して} \end{aligned} \right\} \quad (12.24)$$

$$\left. \begin{matrix} \alpha_{32} \\ \alpha_{33} \end{matrix} \right\} = \frac{\sigma}{2} \left[\frac{-1 \mp \frac{2P^2(1+4\sigma) - (1-\sigma+P^2)}{(1-\sigma+P^2)^2 - 4P^2(1-\sigma-2\sigma^2)}}{(1-\sigma+P^2) \mp \sqrt{(1-\sigma+P^2)^2 - 4P^2(1-\sigma-2\sigma^2)}} + \frac{1+4\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \right]$$

である。

$\sigma = 0.30$ するときの α を計算して図示すると第 12.23 図に示すようになる。以上述べた振動状態では α の値として $-0.1 \sim 0.75$ の値が期待できる。したがって寸法比による温度係数の制御もある制限があることになる。とくにヤング率とポアソン比の温度係数が互いに逆符号であるときに有効であるといえる。



第 12.23 図

12.6.3 磁器振動子の共振周波数の温度特性

圧電磁器の熱膨張係数は富田氏等により詳しく実測されている。第12.5表にそれらの値を示した。現在使用されている圧電磁器では熱膨張係数はヤング率やポアッソン比の温度係数と比較して小さいといえる。

第12.5表

磁 器 材 料	熱 膨 張 係 数	温度範囲
BaTiO ₃	$6.7 \sim 8.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	20 ~ 80°C
(Ba _{0.96} Ca _{0.04})TiO ₃	6.0	20 ~ 90
PZT	7.4 ~ 7.6	30 ~ 100

(Ba_{0.96}Ca_{0.04})TiO₃ 磁器では第12.17図および第12.18図からわかるようにヤング率とポアッソン比の温度係数が互いに逆符号であるので寸法比によって共振周波数の温度係数を変えることができる。しかし温度によりそれら材料定数の温度係数が異なるので、たとえばある温度範囲にわたって共振周波数の温度係数を非常に小さくすることなどは不可能である。

PZT磁器の場合についても同じようなことがいえる。第12.20図および第12.21図からわかるように材料定数の温度係数はBaTiO₃系磁器に比べて小さいが、温度に対して増減する傾向を示している。したがってこの節で述べたような制御法は材料定数が温度に対して単調に増加あるいは減少する場合には有効な方法といえる。

12.7 あ と が き

本章において得られた結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) BaTiO₃磁器および単結晶、(Ba_{0.96}Ca_{0.04})TiO₃磁器ならびにPZT磁器についてその材料定数の温度特性を測定し、振動子設計の基礎資料を得た。
- (2) 結合振動を利用して振動子の寸法比を変えることによりある振動姿態の共振周波数の温度係数を制御できる方法を明らかにした。とくに材料定数が温度に対して単調に増加あるいは減少する場合にはその温度範囲にわたって共振周波数の温度係数を非常に小さくできることを明らかにした。

第 13 章 圧電振動子の振動姿態と指向性

13.1 ま え が き

圧電磁器振動子は各種の電気音響変換素子や電気機械変換素子に使用されつつあるが、とくに強力超音波用振動子、水中超音波用送受波器、カプラーやメカニカルフィルタ等へ応用される場合、振動子の形状と振動姿態で共振周波数が決定される。しかし一般に理想的形状の振動子の固有振動数は理論的にも厳密に計算されているが、有限寸法のものについては第 11 章で述べた結合振動理論を適用すると角柱や円柱状振動子は簡単な式で計算できることが示され、実験値とも良く一致することが確かめられた。しかし特殊な形状の振動子たとえば BaTiO_3 磁器と金属とからなる複合板の屈曲振動子や球面型磁器振動子などについては実験によって設計資料を得る他に方法がない。またこの種の磁器振動子は大型のものが製造できないので鋭い指向性をもたせる場合には数多くの振動子を組合せる必要がある。これらについて実験ならびに計算を行なったのでその結果について述べる。

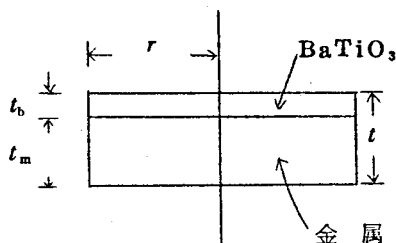
13.2 屈曲型振動子(A40)

13.2.1 複合板屈曲型振動子

BaTiO_3 磁器単味では特殊な分極処理を施さないと屈曲振動を起すことはできないが、金属板の片面に貼付けるといわゆるバイモルフとはほぼ同じ働きをする。この種の貼合せ複合板では板にかかる曲げモーメントを圧電素子に対する圧力または張力に変換し、かつその応力は拡大して伝えるので、マイクロホン、ピックアップ、レシバーなどに应用され、機械的インピーダンス整合の目的に好んで利用される。種々の大きさおよび形状を有する振動子を試作して、実験的検討を加えた。

第 13.1 図に示すような複合円板において両者の弾性定数が全く等しいと仮定すると、その屈曲振動の共振周波数は周辺自由な場合は次式で与えられる。

$$f_{m0} = \frac{1}{2\pi} \frac{\alpha_{m0}^2}{r^2} \frac{t}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{(1-\sigma^2)}} \quad (13.1)$$



第 13.1 図

ただし t が非常に薄い場合にのみ正確である。 α_{10} はベッセル函数を含む方程式の根で、ポアソン比 σ に依存し $m=1$ のとき第 13.1 表に示す値を有する。

第 13.1 表

σ	α_{10}
0.2	2.97
0.3	3.00
0.4	3.03

BaTiO₃ および鋼鉄では $\sigma \approx 0.27$ として $\alpha_{10} = 2.99$ 、黄銅では $\sigma = 0.35$ 、 $\alpha_{10} = 3.015$ である。BaTiO₃、鋼鉄、および黄銅における音速をそれぞれ 4500 m/s, 5000 m/s および 3500 m/s として計算すると共振周波数は

$$(I) \text{ BaTiO}_3 \quad f = 193 \frac{t}{r^2} \text{ kc} \quad (13.2)$$

$$(II) \text{ 鋼 鉄} \quad f = 209 \frac{t}{r^2} \text{ kc} \quad (13.3)$$

$$(III) \text{ 黄 銅} \quad f = 157 \frac{t}{r^2} \text{ kc} \quad (13.4)$$

となる。複合体における圧電体と金属の厚さの比は、どのようにも選ぶが、この実験においてはフィルタ素子としての応用に着眼しているため共振周波数の温度係数を僅少ならしめるような比率を採用した。⁽⁶⁾

13.2.2 実験結果

第 13.2 表は鋼鉄に BaTiO₃ を接着した振動子の寸法と共振周波数その他音響定数をあわせて示したものである。表中 Δf は quadrant frequency の差、 r は制動容量と等価直列抵抗の比、 k は見掛けの結合係数を示し、それぞれ次式から求めたものである。

$$\left(\frac{f_a}{f_r}\right)^2 = 1 + \frac{1}{r} \quad (13.5)$$

$$k^2 \approx 2.51 \frac{f_a - f_r}{f_r} \quad (13.6)$$

第 13.2 表からあきらかなように、共振周波数が (13.1) 式を満足しない。とくに t/r が大となるほど理論式より小さくあらわれる。

第13.2表

r	t	t_b	t/r	t_b/r	f_r	Δf	f_a	Q	γ	k
cm	cm	cm			kc	kc	kc			
3.0	0.9	0.2	0.3	0.22	18.67	0.08	18.92	234	37.4	0.183
3.0	1.1	0.2	0.37	0.18	22.01	0.10	22.30	220	36	0.182
2.0	0.6	0.15	0.3	0.25	26.45	0.12	26.96	220	27	0.217
0.75	0.23	0.05	0.31	0.22	70.8	0.3	71.3	236	70.8	0.133
0.75	0.27	0.05	0.36	0.18	84.9	0.3	85.5	283	70.8	0.133
0.50	0.25	0.05	0.5	0.20	157.3	0.4	158.6	390	60.5	0.144
0.40	0.24	0.04	0.6	0.17	224.9	0.4	226.3	560	80.0	0.125
0.30	0.20	0.04	0.67	0.20	314.4	0.6	316.3	520	82.5	0.124

13.2.3 フィルタ素子としての応用

BaTiO₃磁器振動子では一般に上述の γ の値が小さいので、広帯域フィルタの素子として適しているわけであるが、これを金属と接着した上述の複合体においても一般に小さい値をしているのでフィルタ素子として有利である。 Q の値は余り高くはないがそれでもLC回路の Q に比べると一般に相当高く充分使用し得る。また k の値が相当高いことはこれを電気音響変換素子として充分使用しうることを示す。

13.2.4 送受波器としての応用

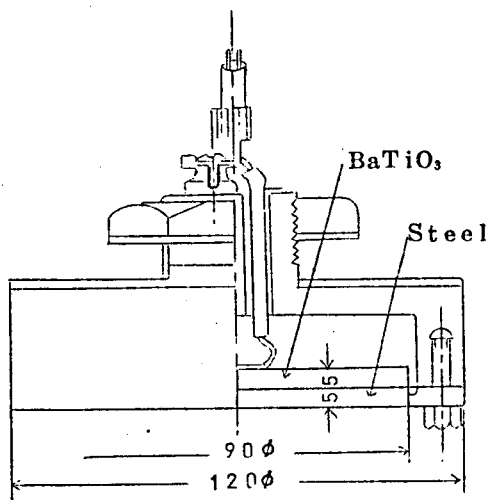
上述の振動様式をもつ振動子はまた超音波や可聴音波の送受波器として使用することもできる。

第13.2図にこの種振動様式を利用するため試作した真鍮製超音波送受波器の構造を示す。第13.3表は測定した値を示すもので、第1共振が屈曲振動、第2共振は径方向振動である。表中 Y_{m0} は空气中自由状態の動アドミッタンス、 A は力係数で振動部重量の約50%を有効質量として概算した値で、 Y_m は浸油状態の動アドミッタンスである。また η_{ms} は機械音響変換率(%)で次式より算出した。

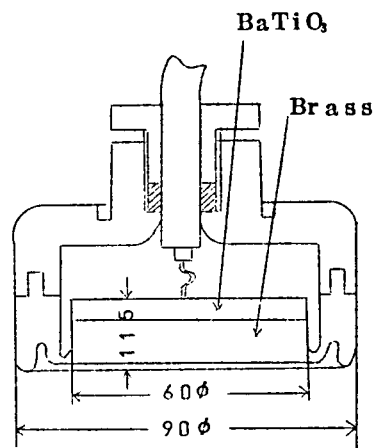
$$\eta_{ms} = 100 \left(1 - \frac{Y_m}{Y_{m0}} \right) \quad (13.7)$$

この種の振動様式を利用すると明らかに輻射面がピストン運動をしないから音響指向特性はビ

ストン膜のときより平坦になる*。第13.3図はこの形式によるマイクロホンあるいはスピーカーの一例で試作実験の結果約7kcであった。この種のは極低周波を目的とする場合あるいは一定周波数で共振状態で使用する場合などに適している。



第13.3図



第13.2図

第13.3表

	f_0	Y_m	Δf	A^*	Y_m	η_m	f_s	k
	kc	m	kc		m		kc	%
第1共振	23.39	6.44	0.045	1.2	0.22	96.6	23.61	15.4
第2共振	37.80	35.65	0.025	2.0	5.05	85.8	38.09	13.9

* A の単位は $\times 10^7$ dynes/e.s.u volt

13.3 球面状振動子(A41)

13.3.1 強力超音波用振動子

BaTiO₃磁器を強力超音波用振動子として応用する場合、従来慣用されている水晶振動子と比較して誘電率と圧電率が大なるため、インピーダンスが低くなる特長があるが、さらに任意

* 第13章7節に計算例をのべる

の形状で任意の分極軸をもたせ得る利点がある。このために放射された音響エネルギーを1点あるいは1線上に集中させるような振動子も作り得る。例を挙げると球面をもちその中心に向った方向、すなわち法線方向に分極軸をもつもの、あるいは円筒状をなし径方向に分極軸をもつもの等がある。球面状振動子を試作して実験的検討を加えた。

13.3.2 球面状振動子

使用周波数500kcを目標とし第13.4表に示す5種の振動子を試作した。そのインピーダンスの周波数特性の一例を示したものが第13.4図であって空気中では40kc付近にあらわれる径方向振動の高調波が高次になるほど次第にその強度を減少しつつ規則正しくあらわれ、500kcに近付くと厚み振動と結合して複雑な特性を呈している。この

第13.4表

直径	厚さ	曲率半径
cm	cm	cm
2	0.5	6, 8, 10
6	0.5	10 15

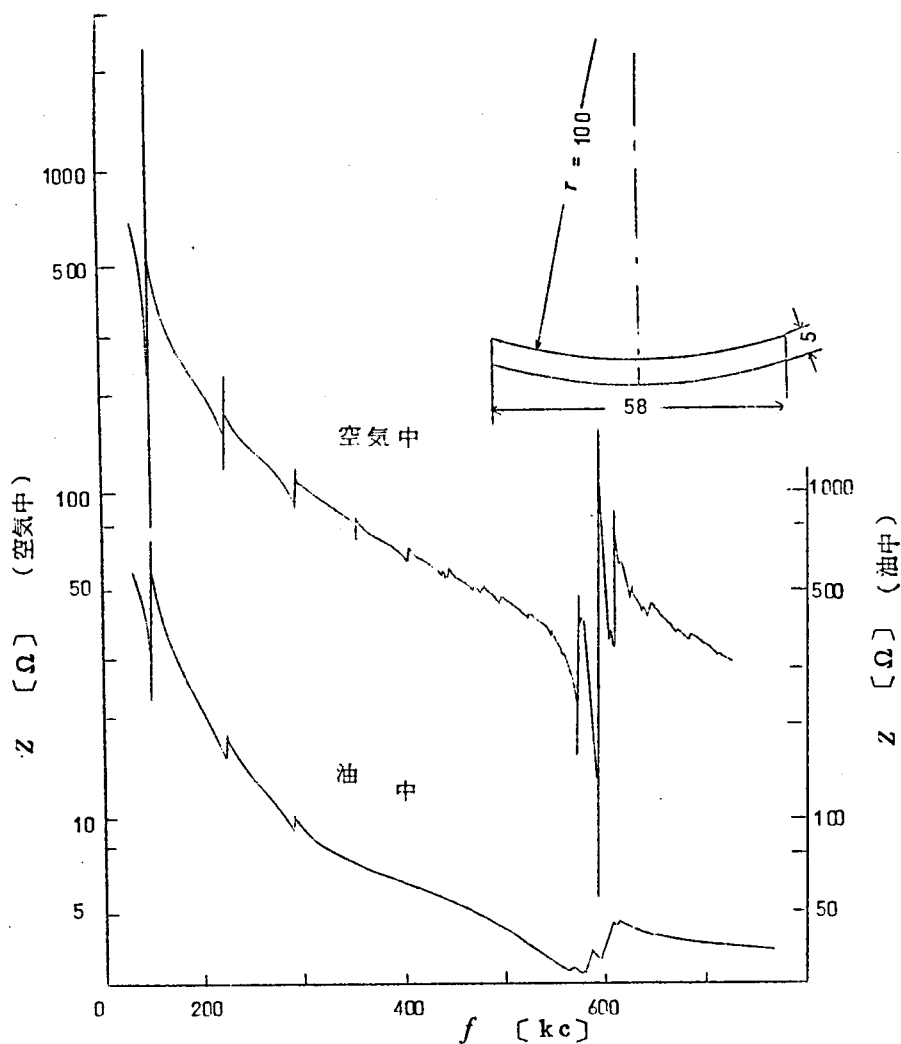
特性は直径と厚さがほとんど同一の振動子に関してはその曲率に無関係に同じようにあらわれるが曲率の大なる程厚み振動近傍における曲線が多少単純化される。油中において測定すると振動は著しく減衰されて高次の振動はみられなくなっている。ただしこの特性は直径と厚さの比により変化することはもちろんである。第13.4図の2つの曲線から振動子の電気音響変換能率を大体規定することができる。計算によると約85%程度の能率が得られることになる。なお第13.5表は円板の径方向振動の高調波の実験値と理論値を比較したものである。

第13.5表

	f_1	f_2	f_3	f_4
	kc	kc	kc	kc
実測値	41.85	107.4	167.3	222.3
計算値	41.85	110	175	239

13.3.3 超音波エネルギー放射実験

すでにのべた電気的特性のみをみると、直径と厚さが一定な振動子については、曲率を持たせることの特質があまり認められないが、これを液中において動作させたときには、その放射エネルギーの集中の点で著しく相違があらわれてくる。いま同一入力のもとに直径と厚さの等しい平面および球面振動子を動作させるとき、前者では最良とみなされるような状態でもその放射エネルギーは相当に分散され、油槽全体の温度を高めるために費やされる部分が多い。後



第13.4図

者では放射エネルギーはその曲率中心を頂点にして振動子を底面とする円錐内にはほとんど集中されていることが油の上昇温度ならびに噴油状況から判断される。すなわち温度上昇はほぼこの圏内に局限され油は上記円錐にほぼ近い形状で噴き上げられ頂点付近でさかんに飛沫あるいは蒸気となって飛散している。

この際振動子の曲率にあわせた反射板を設け、振動子との距離を調節することにより前面に放射されるエネルギーを増すことができる。なおこの実験中図に示した振動子に対して約350W

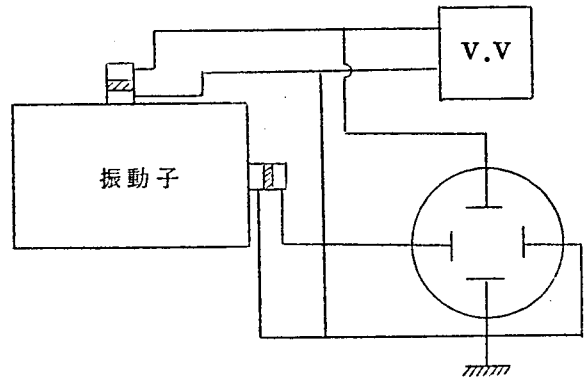
の入力を与えて連続動作させることができた。

以上の実験結果からこの種の曲面振動子がエネルギー集中に効果大なることが知られた。焦点付近においては振動子表面における音圧の数百～数千倍を得ることも容易で、ある限られた範囲内に大なるエネルギーを集中する必要のある場合等は、きわめて便利な振動子といえる。

13.4 角柱振動子の振動姿態 (A42)

振動子の振幅測定の簡便な方法として小さい圧電ピックアップを用いる方法がある。第13.5図に示すように振動面の上にランジュバン型の圧電ピックアップ(4mm ϕ \times 5mm, 圧電磁器の厚み0.5mm)をのせると振動振幅に比例した出力が得られる。

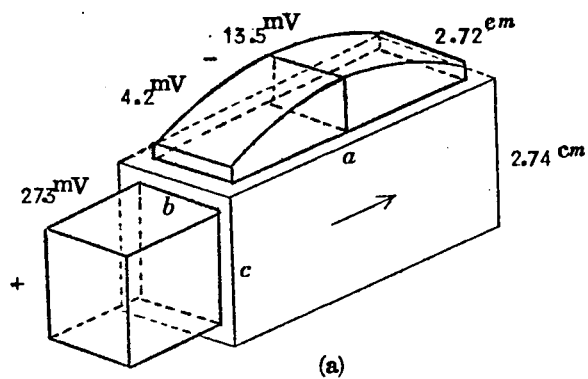
また振幅の位相は2ヶのピックアップを用いその出力電圧の位相をブラウン管オシログラフでしらべて判定した。



第13.5図

第13.6図に測定結果の一例を示す。同図(a)と(b)は第1共振を示した図で、いずれも単純なピストン運動に近いことがわかる。同図(c)は分極軸方向が最長辺の a 方向と垂直な場合の第2共振における振幅分布を示したものである。かなり複雑な振幅分布を示し、同一面内で逆位相の部分がある。細かく検討すると最長辺 a 方向の端面は正と逆位相の振幅をもつ部分が同じ程度存在しているので全体として振幅を0と考えると、他の2面は同じような振幅分布で位相は互いに逆であるので、断面の形状変化の振動姿態といえることができる。また第3共振は第2共振よりもさらに複雑な振動姿態をしているが、各面の振幅は同位相であることが確かめられ、ほぼ体積変化の振動姿態といえることができる。

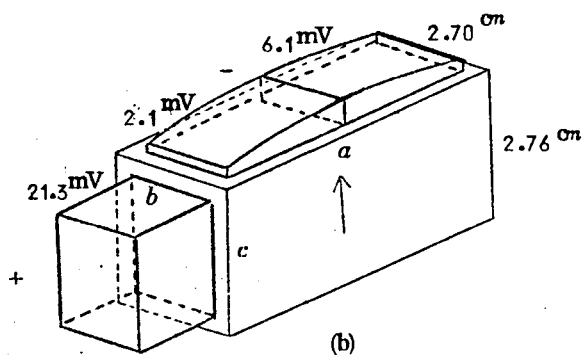
分極軸方向が最長辺の a 方向にあるときは第2と第3共振はほとんど検知できないほど小さい。このことは定性的に次のように説明できる。角柱の振動を第13.7図のような機械振動系と考え、 m を等価集中質量、 r を等価集中抵抗、 s を等価集中スチフネスとすると力 $F e^{j\omega t}$ を加えたときの振動方程式は変位を x_1 として



$$V = 1.0 \text{ V}$$

$$b = c$$

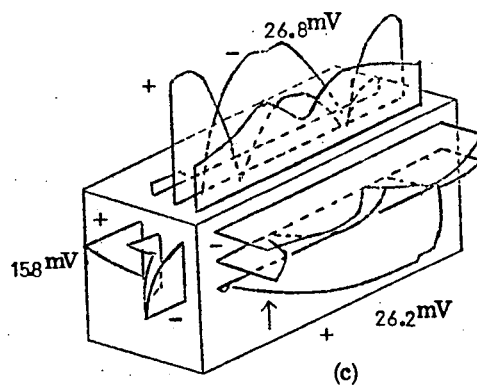
$$f_1 = 45.82 \text{ kc}$$



$$V = 1.0 \text{ V}$$

$$b = c$$

$$f_1 = 47.96 \text{ kc}$$



$$V = 1.0 \text{ V}$$

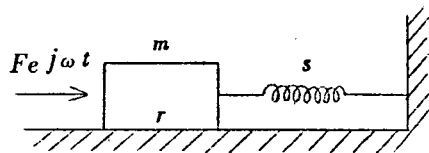
$$b = c$$

$$f_2 = 84.64 \text{ kc}$$

第 13.6 图

$$m \frac{d^2 x_1}{dt^2} + r \frac{dx_1}{dt} + s x_1 = F e^{j\omega t}$$

(13.8)



第 13.7 図

となる。変位 x が $x e^{j\omega t}$ で変化すると仮定すると

$$x = \frac{F}{j\omega r} \frac{1}{\left\{ 1 + jQ \frac{\omega}{\omega_0} \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \right) \right\}} \quad (13.9)$$

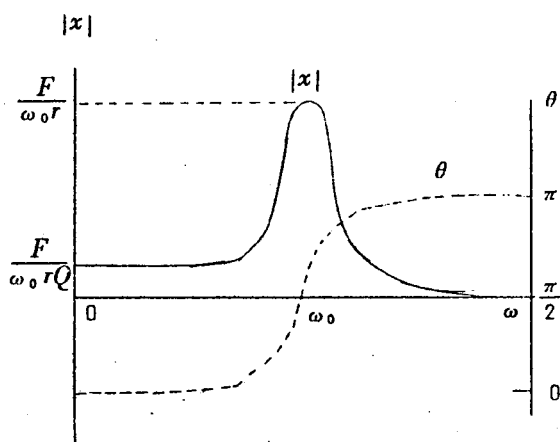
となる。ここに

$$Q = \frac{\omega_0 m}{r}, \quad \omega_0^2 = \frac{s}{m} \quad (13.10)$$

で ω_0 はこの機械系の共振角周波数である。(13.9) 式から

$$\left. \begin{aligned} \omega < \omega_0 & \quad x = \frac{F}{\omega_0 r} \frac{1}{Q} \\ \omega = \omega_0 & \quad x = \frac{F}{j\omega_0 r} \\ \omega > \omega_0 & \quad x = -\frac{F}{\omega_0 r} \frac{1}{Q} \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \rightarrow 0 \end{aligned} \right\} \quad (13.11)$$

となることがわかる。これらの模様を模型的に画くと第 13.8 図のようになる。図において θ は力と変位の位相差をあらわしている。したがって角柱振動子を駆動するとき、その駆動方向の共振周波数以上で励振するときは非常に弱くなるといえる。



第 13.8 図

13.5 円周状配列の指向特性^(A43)

音源が円周状に配列された平面に対して直角な平面内における指向特性は既に求められているが、⁽⁶⁷⁾その平面内の指向特性については余り述べられていない。そこで一般に良くしられている線音源が直線状に配列された場合の指向係数の求め方に準じて円周状配列の指向特性に関する理論式を導いた。全方向水中探信機の送受波器の設計として使用周波数25kcで全周を48ケの素子に分割し、そのうち隣接する18ケで形成される人工指向特性の指向角を水平方向7°になるような構造を求めた。

13.5.1 基本式と指向係数

曲面 F 上の (uv) なる位置の面積要素 dF が $w(uv)e^{jckt}$ の法線速度で振動しているとする。ただし c は音速で、 $k = 2\pi/\lambda$ 、 λ は波長である。 dF から r なる距離にある点 P の速度ポテンシャル φ は次の基本式で与えられる。⁽³⁾

$$\varphi = -\frac{1}{2\pi} \int_F w(uv) e^{jckt} \frac{e^{-jckr}}{r} dF \quad (13.12)$$

P 点での音圧 p は媒質の密度を ρ とすると

$$p = -\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (13.13)$$

で与えられるから

$$p = \rho \frac{c}{\lambda} e^{j(ckt + \frac{\pi}{2})} \int_F w(uv) \frac{e^{-jkr}}{r} dF \quad (13.14)$$

となる。

いま簡単のために F が平面であるとし、第13.9図に示されるように P 点の座標を (x_0, y_0, z_0) 、原点と P 点を結ぶ直線を R であらわし、 x, y, z 軸となす角を α, β, γ とする。平面上の任意の点音源の座標を $(x, y, 0)$ とするとそこから P 点までの距離 r は

$$r^2 = R^2 - 2(xx_0 + yy_0) + (x^2 + y^2)$$

となる。

P 点が原点から充分遠いときには

$$\frac{x \cos \alpha + y \cos \beta}{R} \ll 1, \quad \frac{x^2 + y^2}{R^2} \ll 1 \quad (13.15)$$

が成立するから r/R は次の式で近似できる。

$$\frac{r}{R} = \left[1 - \frac{x \cos \alpha + y \cos \beta}{R} + \frac{x^2 + y^2}{R^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{x \cos \alpha + y \cos \beta}{R} \right)^2 \right] \quad (13.16)$$

(13.14) 式に代入して

$$p = \frac{\rho c}{\lambda R} e^{j(ckt + \frac{\pi}{2} - kR)} \int_F e^{jk(x \cos \alpha + y \cos \beta)} w(xy) dF \quad (13.17)$$

が得られる。つぎに w_m と p_0 を次式で定義しよう。 w_m は平均速度であり p_0 は面全体が w_m で振動しているときの P 点の音圧である。

$$p_0 = \frac{\rho c}{\lambda R} w_m F e^{j(ckt + \frac{\pi}{2} - kR)} \quad (13.18)$$

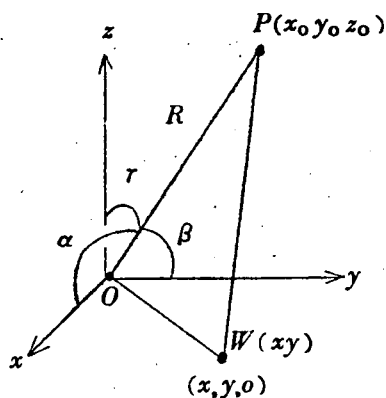
$$w_m = \frac{1}{F} \int_F w(xy) dF \quad (13.19)$$

指向係数 D は次式で定義される。

$$p = D p_0 \quad (13.20)$$

すなわち

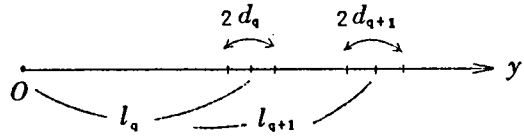
$$D = \frac{1}{w_m F} \int_F e^{jk(x \cos \alpha + y \cos \beta)} w(xy) dF \quad (13.21)$$



第13.9図

13.5.2 線音源の直線状配列の指向係数

音源が第 13.10 図に示すように原点 O から y 軸上に l_q の位置に $2d_q$ なる長さの線音源があるとする。そのとき指向係数は (13.21) 式から



第 13.10 図

$$D = \frac{1}{w_m F} \int e^{jky \cos \beta} w(y) dy \quad (13.22)$$

となる。いま線音源がすべて同一の速度で振動しているとするとその大きさを w として $w_m F$ を計算すると

$$w_m F = w \sum_{q=-m} 2d_q \quad (13.23)$$

とくに $d_{-q} = d_q$, $l_{-q} = l_q$ を満足しているとき (13.22) 式は

$$D = \frac{1}{w_m F} \int \cos(ky \cos \beta) w(y) dy$$

となる。

すべての d_q について

$$d_q = d \quad (13.24)$$

であるとき

$$D = \frac{\sin(dk \cos \beta)}{k \cos \beta \cdot (2m+1)d} \left[1 + 2 \sum_{q=1}^m \cos(l_q k \cos \beta) \right] \quad (13.25)$$

となる。さらに

$$l_q = q l \quad (13.26)$$

であるときには

$$D = \frac{\sin(dk \cos \beta)}{dk \cos \beta} \cdot \frac{\sin\{(2m+1)lk \cos \beta/2\}}{(2m+1)\sin[kl \cos \beta/2]} \quad (13.27)$$

となる*1。

また

$$d_0 = 0 \quad l_0 = l(q - \frac{l}{2}) \quad (13.28)$$

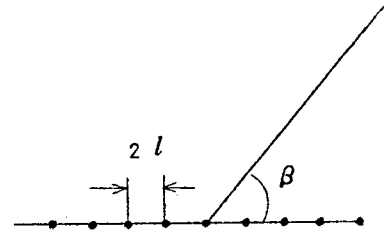
であるときには

$$D = \frac{\sin(dk \cos \beta)}{dk \cos \beta} \cdot \frac{\sin\{2m(lk \cos \beta)/2\}}{2m \sin\{lk \cos \beta/2\}} \quad (13.29)$$

となる。(13.27)と(13.29)式をまとめると

$$D = \frac{\sin(dk \cos \beta)}{dk \cos \beta} \cdot \frac{\sin\{nlk \cos \beta/2\}}{n \sin\{lk \cos \beta/2\}} \quad (13.30)$$

となる。ただし n は正整数である。(13.30)式で、第2項は第13.11図のような n 個の点音源の直線配列の指向係数をあらわし、第1項はその点音源の位置におかれた長さ $2d$ の線音源の指向係数である。



第13.11図

*1 式の誘導には次式が用いられた。

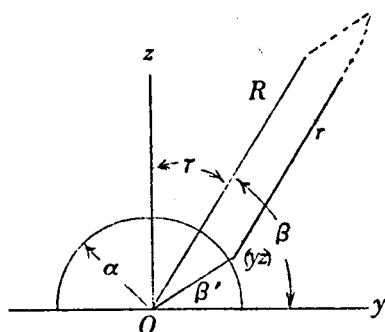
$$\sum_{q=1}^m \cos(q\alpha) = \cos\left(\frac{m+1}{2}\alpha\right) \frac{\sin \frac{m}{2}\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} + 2 \cos\left(\frac{m+1}{2}\alpha\right) \sin\left(\frac{m}{2}\alpha\right) = \sin\left\{(2m+1)\frac{\alpha}{2}\right\}$$

$$*2 \quad \sum_{q=1}^n \sin(q\alpha) = \sin\left(\frac{m+1}{2}\alpha\right) \frac{\sin \frac{m}{2}\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

13.5.3 線音源の円周状配列の指向係数

半径 a の円周上に線音源が配列されている場合について考える。第 13.12 図において原点から観測点 P までの距離が充分遠いときには音源と P および原点と P を結ぶ直線はほとんど平行とみなし得る。円周上の任意の音源の座標を (y, z) とすると前と同様に



第 13.12 図

$$r^2 = R^2 + a^2 - 2Ra \cos(\beta - \beta')$$

となる。したがって音圧 p は

$$p = \frac{\rho c}{\lambda R} e^{j(ckt + \frac{\pi}{2} - kR)} \int e^{jka \cos(\beta - \beta')} w(\beta') a d\beta' \quad (13.31)$$

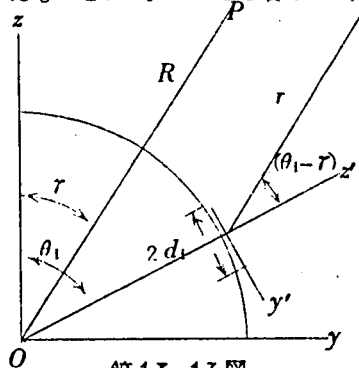
となる。

さて音源の配列は第 13.13 図に示すように $z-y$ 平面の原点を中心とする半径 a の円周上で半径が z 軸と θ_1 の角をなす位置に長さ $2d_1$ の音源をおいたものとする。そのとき音源の速度振幅は w で一定とすると

$$p_1 = \frac{\rho c}{\lambda} e^{j(ckt + \frac{\pi}{2})} \int_{-d_1}^{d_1} w \frac{e^{jkr}}{r} dF \quad (13.32)$$

とおけば

$$p = \sum_1 p_1 \quad (13.33)$$



第 13.13 図

となる。第 13.13 図において $2d_1$ を y' 軸にとりその中心を通り垂直方向に z' 軸を考えると 1 ケの音源から観測点方向への指向係数は (13.30) 式における β が $\frac{\pi}{2} + (\theta_1 - r)$ に相当し、(13.18) 式の R は $R - a \cos(\theta_1 - r)$ に相当する。したがって (13.18)、(13.20)、(13.30) 式を用いて p を求めると $R \gg a$ のときには

$$p = \frac{2\rho cw}{\lambda kR} e^{j(ckt + \frac{\pi}{2} - kR)} \sum_1 e^{jka \cos(\theta_1 - r)} \cdot \frac{\sin\{d_1 k \sin(\theta_1 - r)\}}{\sin(\theta_1 - r)} \quad (13.34)$$

となる。ここで

$$d_1 = d_{-1} \quad , \quad \theta_1 = \theta_{-1}$$

であるときは \sum の項は

$$\begin{aligned} S = \sum \left[e^{jka \cos(\theta_1 - \gamma)} \frac{\sin\{d_1 k \sin(\theta_1 - \gamma)\}}{\sin(\theta_1 - \gamma)} \right. \\ + e^{jka \cos(\theta_1 + \gamma)} \frac{\sin\{d_1 k \sin(\theta_1 + \gamma)\}}{\sin(\theta_1 + \gamma)} \\ \left. + e^{jka \cos \gamma} \frac{\sin\{d_0 k \sin \gamma\}}{\sin \gamma} \right] \end{aligned} \quad (13.35)$$

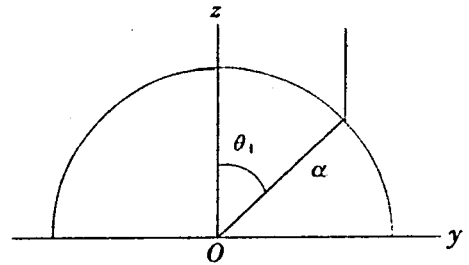
となる。

S の最大値を S_m とすると指向係数 D は

$$D = \frac{S}{S_m} \quad (13.36)$$

で与えられる。

つぎにある方向に対して各音源が同位相になるように人工指向性を与えた場合を考える。すなわち第13.14図において z 軸の方向に各音源が同位相になるように補償されているとする。上に求めた式はいずれも原点を基準にとって位相を考えているから z 軸から θ_1 なる角度にある音源の位相が原点より $ka \cos \theta_1$ だけ遅



第13.14図

れているものと考えれば良い。したがって(13.34), (13.35)式は

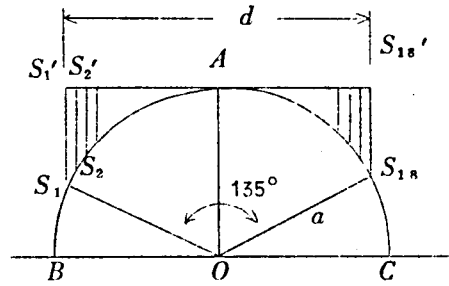
$$\begin{aligned} p = \frac{2\rho c w}{\lambda k R} e^{j(ckt + \frac{\pi}{2} - kR)} \sum e^{jka \{ \cos(\theta_1 - \gamma) - \cos \theta_1 \}} \\ \times \frac{\sin\{d_1 k \sin(\theta_1 - \gamma)\}}{\sin(\theta_1 - \gamma)} \end{aligned} \quad (13.37)$$

$$\begin{aligned}
S = \sum_i \left[e^{jka} \{ \cos(\theta_i - \gamma) + \cos \theta_i \} \frac{\sin \{ d_i k \sin(\theta_i - \gamma) \}}{\sin(\theta_i - \gamma)} \right. \\
+ e^{jka} \{ \cos(\theta_i - \gamma) - \cos \theta_i \} \frac{\sin \{ d_i k \sin(\theta_i - \gamma) \}}{\sin(\theta_i - \gamma)} \\
\left. + e^{jka} \cos \gamma \frac{\sin(d_0 k \sin \gamma)}{\sin \gamma} \right] \quad (13.38)
\end{aligned}$$

となる。

13.5.4 指向特性の計算

以上までに求められた式を用いて全方向水中探信儀の送受波器の指向特性を計算する。使用周波数は 25 kc で全周に 48 ケの素子を配列し、そのうち隣接する 18 ケで形成される人工指向特性の指向角を水平方向 7° になるような構造を求めてみる。第 13.15 図に示すように円周上に 18 ケの音源が A を中心として配列されているとする。 A を通り A に接する直線 XY に対



第 13.15 図

する各音源 $S_1 \sim S_{18}$ の正射影を $S'_1 \sim S'_{18}$ とする。いま求めようとする円周状配列の半径を近似的に求めるために $S'_1 \sim S'_{18}$ の直線状音源の指向特性を考えるとその指向角は近似的に次式で与えられる。⁶⁴⁾

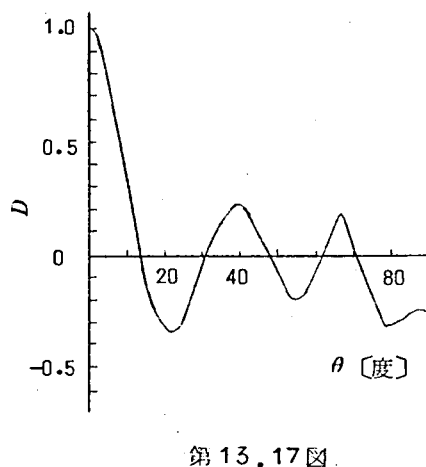
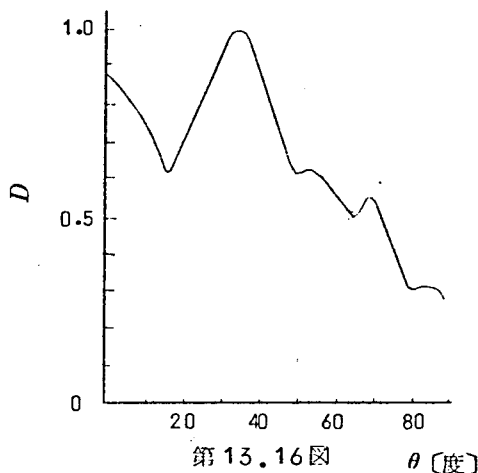
$$\phi = 25 \lambda / d \quad (13.39)$$

d は直線の長さである。 ϕ は半減角*である。使用周波数は 25 kc であるから水中では $\lambda = 6$ cm である。 $\phi = 7^\circ$ として d を求めると $d = 21.4$ cm となりこれが $S'_1 \sim S'_{18}$ の長さであれば良い。したがってこれから $S_1 \sim S_{18}$ の曲率半径 a を求めると $a = 11.6$ cm なる値が得られる。

計算に便利のため $a = 12$ cm として円周を 48 等分した長さの音源を考え、近似的に直線とみなすと $2d = \frac{\pi}{2}$ cm となる。(13.35) 式を用いて計算した結果が第 13.16 図である。また z 軸方向 ($\gamma = 0$) に同位相になるように人工指向特性を与えた場合には (13.38) 式を用

* 半減角は音響勢力が最大値の半分になる (速度振幅では $1/\sqrt{2}$) 方向の z 軸に対する角をいう。

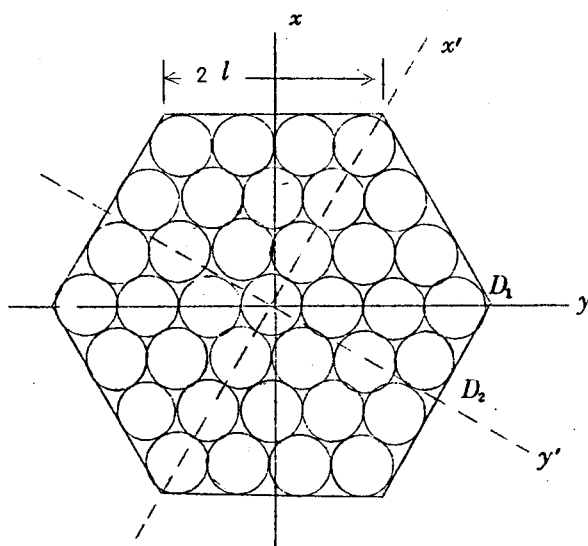
いて計算した結果第 13.17 図のようになった。図から半減角を求めると約 6° ぐらいである。
 任意の指向角を有する円周状配列の構造はこれらに準じて求めることができる。



13.6 円音源を稠密に配列したときの指向性^(A44)

ソーナ用超音波送受波器として回転対称の指向性を有するものが要求される。これに適するものは円型であるが⁽⁶⁸⁾、半減角を小さくするために大型の円板振動子が要求される。しかし BaTiO₃ 磁器ではせいぜい 10 ~

15cmφ が製造限度と考えられるので小型振動子を適当に配列しなければならない。その場合に回転対称を有し、しかも相当鋭い指向性を与える配列として第 13.18 図のような六角形に配列したものが考えられる。このような配列に対する指向性を考察し、使用周波数 100kc、半減角が 4° で最大副極の大きさが -20db 以下の要求を満たす配列を検討する。



第 13.18 図

13.6.1 振幅分布が一様なときの指向性

XY面上に $w(xy)$ なる振幅をもつ同一位相の音源が回転対称になるように配列されているとき、ZY面上での指向係数は(13.21)式から

$$D = \frac{1}{w_m F} \int \cos(ky \sin \gamma) w(xy) dF \quad (13.40)$$

となる*。

いま一辺の長さが $2l$ の正六角形を考え相対する頂点を結ぶ線をY軸にとったときの指向係数を D_1 とし、相対する辺の中点を結ぶ線をY'軸にとったときの指向係数を D_2 とすると(13.40)式からそれぞれ次のように計算される。

(1) D_1 の計算

$$\begin{aligned} w_m F &= \int w dx dy = 6 \sqrt{3} l^2 w \\ D_1 &= \frac{1}{w_m F} \int x \cos(ky \sin \gamma) w dy \end{aligned} \quad (13.41)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} 0 < |y| < l & \text{ で } x = 2\sqrt{3}l \\ l < |y| < 2l & \text{ で } x = 2\sqrt{3}(2l - |y|) \end{aligned} \right\} \quad (13.42)$$

を代入して積分を行なうと

$$D_1 = \frac{\sin 3x_1}{3x_1} \cdot \frac{\sin x_1}{x_1} \quad (13.43)$$

ただし

$$x_1 = \frac{lk \sin \gamma}{2} \quad (13.44)$$

* (12.42)式に $w(x, y) = w(-x, y)$ なる条件と $\alpha = 90^\circ$ $\beta + \gamma = 90^\circ$ なる条件を入れればよい。

(2) D_2 の計算

$$0 < |\gamma| < \sqrt{3}l \quad \text{で} \quad x = \frac{2}{\sqrt{3}} (2\sqrt{3}l - |\gamma|) \quad (13.45)$$

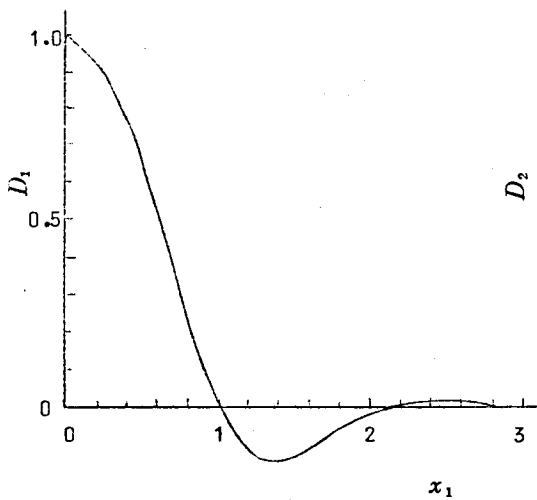
であるから

$$D_2 = \frac{2}{3} \left\{ \frac{\sin 2x_2}{2x_2} + \frac{\sin^2 x_2}{2x_2^2} \right\} \quad (13.46)$$

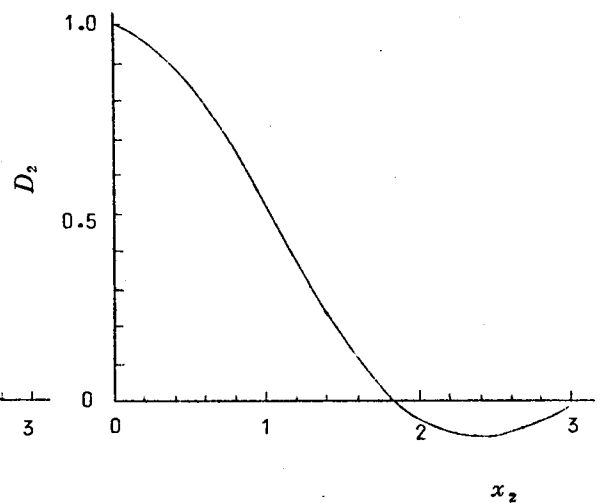
となる。ただし

$$x_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} lk \sin \gamma \quad (13.47)$$

(13.43) 式と (13.46) 式について計算した結果が第 13.19 図と第 13.20 図に示されている。これによると副極の大きさが D_1 で約 0.15, D_2 で約 0.11 となり, 最大副極 -20 db 以下の要求を満たすことができない。



第 13.19 図



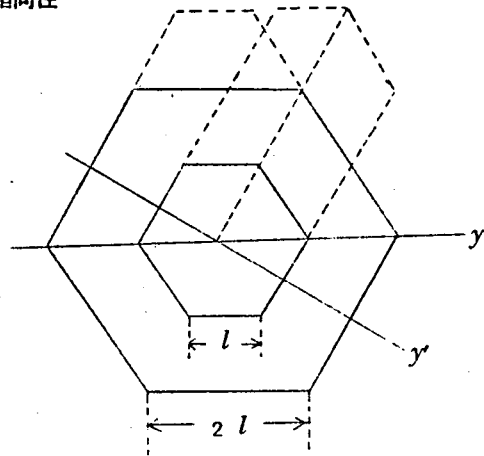
第 13.20 図

13.6.2 振幅分布が一様でないときの指向性

副極の大きさを抑制する方法として振幅分布をかえる方法がある。たとえば線音源の場合その振幅を梯形にするときは著しく副極を小さくすることができる⁽⁸⁹⁾とくにその梯形の上辺の長さを $2b_1$ 、底辺の長さを $2b_2$ とすると

$$b_2 = 6b_1 \quad (13.48)$$

のとき最も副極を小さくすることができる。そこで第 13.21 図に示すように中央部だけ振幅を 2 倍にした場合について計算してみる。



第 13.21 図

(1) D_1 の計算

$$w_m F = \frac{15\sqrt{3}}{2} l^2 w \quad (13.49)$$

$$0 < |y| < \frac{l}{2} \quad \text{で} \quad x = 3\sqrt{3}l \quad (13.50)$$

$$\frac{l}{2} < |y| < 2l \quad \text{で} \quad x = 2\sqrt{3}(2l - |y|)$$

$$D_1 = \frac{\sin 5x_3}{5} \cdot \frac{\sin 3x_3}{3} \quad (13.51)$$

ただし

$$x_3 = \frac{1}{4} kl \sin \gamma \quad (13.52)$$

(2) D_2 の計算

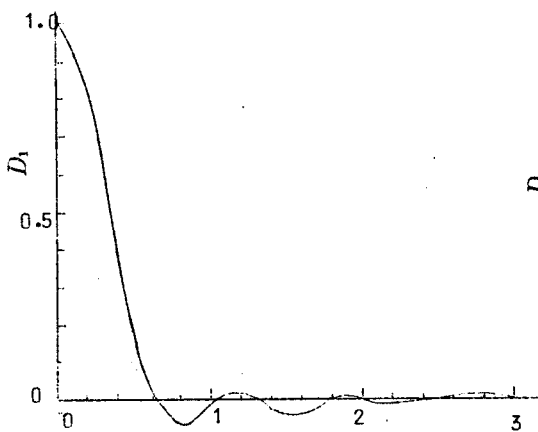
$$\left. \begin{aligned} 0 < |y| < \frac{\sqrt{3}}{2} l \quad \text{で} \quad x &= \frac{2}{\sqrt{3}} (3\sqrt{3}l - 2|y|) \\ \frac{\sqrt{3}}{2} l < |y| < \sqrt{3}l \quad \text{で} \quad x &= \frac{2}{\sqrt{3}} (2\sqrt{3}l - |y|) \end{aligned} \right\} \quad (13.53)$$

$$D_2 = \frac{4}{15} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\sin 2x_4}{2x_4} + \frac{1}{4} \frac{\sin^2 x_4}{x_4^2} + 2 \frac{\sin 4x_4}{4x_4} + \frac{\sin^2 2x_4}{(2x_4)^2} \right\} \quad (13.54)$$

ただし

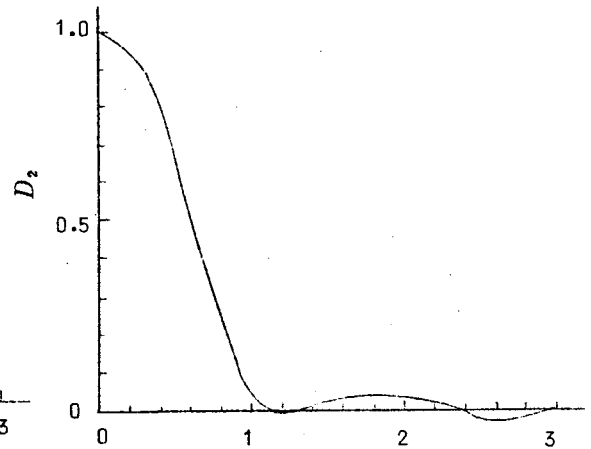
$$x_4 = \frac{\sqrt{3}}{4} kl \sin \gamma \quad (13.55)$$

(13.51)式と(13.53)式を計算して図示したものが第13.22図と第13.23図である。これからわかるように最大副極はそれぞれ約0.06と0.04に抑えることができた。



第13.22図

x_3



第13.23図

x_4

そこで使用周波数 100kcであるから水中では $\lambda = 1.5\text{cm}$ である。

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = 4.15$$

第13.22図と第13.23図で半減角を求めるとそれぞれ

$$x_3 = 0.24, \quad x_4 = 0.42$$

これから l を求めると

$$l = \frac{4x_3}{k \sin \gamma} = 3.3$$

あるいは

$$l = \frac{4x_4}{\sqrt{3} k \sin \gamma} = 3.34$$

したがって

$$4l = 13.5 \text{ cm}$$

となる。

13.7 屈曲振動をする円板の指向性^(A45)

音響輻射体の指向性を論ずるときその輻射面の寸法では半減角がきまり、振幅分布では最大副極の大きさがきまる。第13.2節で述べたような円板の屈曲振動を利用すると、その振幅の分布が中心部で大きく周辺で小さい。したがってその指向性は副極の大きさを相当抑制できる⁽⁷⁰⁾

13.7.1 周辺固定の円板を音源とするときの指向性

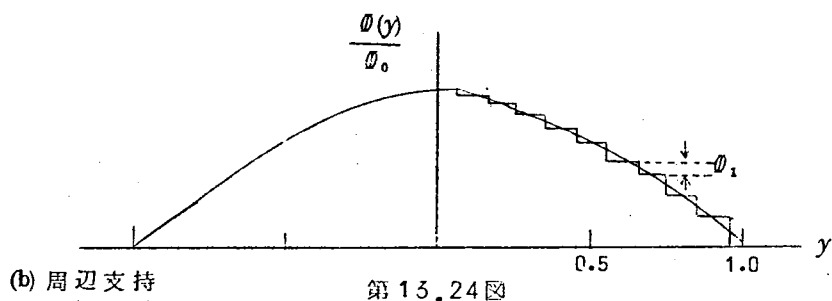
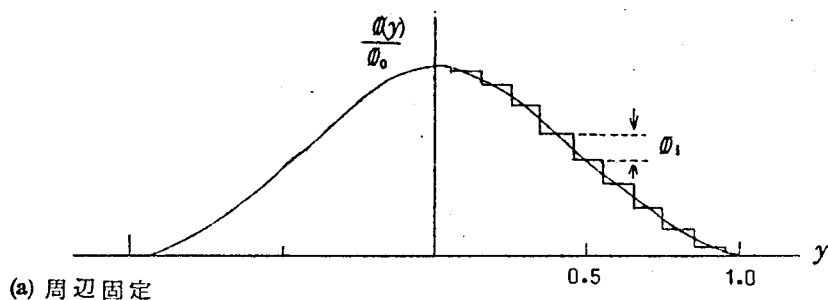
周辺固定の場合、円板の屈曲振動の自由振動変位 $\vartheta(y)$ は ϑ_0 を境界条件できまる定数とする

$$\vartheta(y) = \vartheta_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{J_0(\alpha_{m0} y)}{J_0(\alpha_{m1})} - \frac{I_0(\alpha_{m0} y)}{I_0(\alpha_{m0})} \right) \quad (13.56)$$

で与えられる。⁽⁷⁰⁾ここに J_0 と I_0 はベッセル関数で、 α_{m0} は規準定数と呼ばれベッセル関数を含む方程式の根である。 y は円板の中心からの距離である。この式をそのまま用いて指向性を計算することは困難なので円板の振動変位を第13.24図に示すように10分割して階段状に変化すると仮定する。このとき指向係数をあらわす式は振幅分布が回転対称であるから

$$D = \frac{1}{w_m F} \int_F w(y) \cos(ky \sin \gamma) dF \quad (13.57)$$

となる。ただし



第 13.24 図

$$w_m F = \int_F w(y) dF = \sum_{i=1}^{10} \pi y_i^2 \varphi_0 \varphi_i \quad (13.58)$$

$$y_i = \frac{1}{2} (21 - 2i) a \quad (13.59)$$

$$a = \frac{r}{10} \quad (13.60)$$

r は振動円板の半径で、 φ_i は第 13.24 図に示されるように振動変位に関係した量で、その数値は第 13.6 表に示されている。(13.57) 式は

$$D = \frac{1}{\sum_{i=1}^{10} \frac{1}{4} (21 - 2i)^2 a^2 \pi \varphi_0 \varphi_i} \sum_{i=1}^{10} D_i \quad (13.61)$$

となる。

$$y = \frac{1}{2} (21 - 2i) a \cos \varphi \quad (13.62)$$

とおくと

$$D_1 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \vartheta_1 \vartheta_0 (21 - 2i)^2 a^2 \sin^2 \varphi \cos \left[k \sin \gamma \frac{1}{2} (21 - 2i) a \cos \varphi \right] d\varphi \quad (13.63)$$

となる。いま

$$x = ka \sin \gamma \quad (13.64)$$

とおくと

$$D = \frac{4}{\sum_{i=1}^{10} \frac{1}{4} (21 - 2i)^2 \vartheta_i} \frac{J_1 \left[\frac{1}{2} (21 - 2i) x \right]}{\frac{1}{2} (21 - 2i) x} \quad (13.65)$$

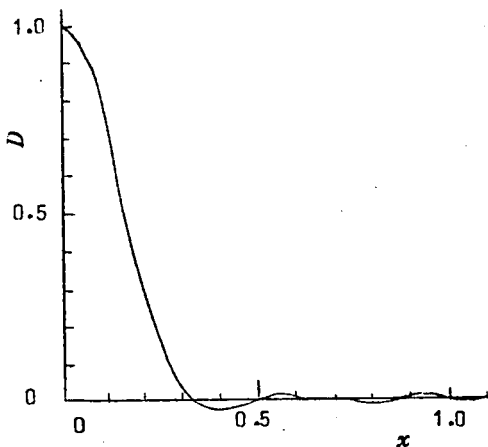
となる。⁽⁷⁾

$\vartheta(y)$ と y の関係は第 13.7 表で与えられるからこれらの値を (13.65) 式に代入して x と D との関係を求めると第 13.25 図のようになる。この結果から最大副極の大きさは 0.05 位に抑えることができる。半減角は使用周波数と円板の半径からきまる。

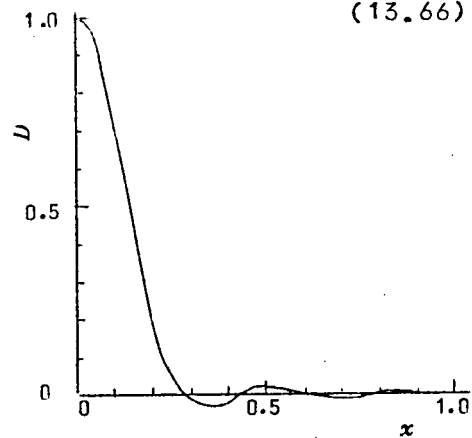
13.7.2 周辺支持の円板を音源とするときの指向性

周辺固定の場合と同様に円板の振動変位は

$$\vartheta(y) = \vartheta_0 \left\{ \frac{J_0(\alpha y)}{J_0(\alpha)} - \frac{I_0(\alpha y)}{I_0(\alpha)} \right\} \sqrt{2 + \frac{J_1^2(\alpha)}{J_0^2(\alpha)} - \frac{I_1^2(\alpha)}{I_0^2(\alpha)} - \frac{4}{1 - \sigma}} \quad (13.66)$$



第 13.25 図



第 13.26 図

で与えられる。 $\phi(y)$ と y の関係は第13.8表のように与えられているので前と同様に計算を進めるため ϕ_1 を求めると第13.9表のようになる。(13.69)式を用いて計算すると第13.26図に示すような結果が得られる。これによると最大副極は0.09位に抑えることができる。

第13.6表

y	ϕ_r/ϕ_0
0	2.339
0.1	2.286
0.2	2.124
0.3	1.888
0.4	1.578
0.5	1.227
0.6	0.867
0.7	0.533
0.8	0.255
0.9	0.068
1.0	0

第13.7表

i	ϕ_i
10	0.053
9	0.162
8	0.236
7	0.310
6	0.351
5	0.360
4	0.334
3	0.278
2	0.187
1	0.068

第13.8表

y	$\phi(y)/\phi_0$
0	1.868
0.1	1.844
0.2	1.771
0.3	1.652
0.4	1.491
0.5	1.293
0.6	1.060
0.7	0.815
0.8	0.549
0.9	0.274
1.0	0

第13.9表

i	ϕ_i
10	0.024
9	0.073
8	0.119
7	0.161
6	0.198
5	0.227
4	0.251
3	0.266
2	0.275
1	0.274

13.8 あとがき

本章において得られた結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 金属板の片面に BaTiO₃ 磁器を貼りつけた円板状屈曲型振動子は比較的小型で低い共振周波数が得られるのでフィルタ素子として有望であることを示した。また特殊な場合として超音波や可聴音波の送受波器として利用できることを示した。
- (2) 球面状振動子を用いると音響エネルギーをその焦点近くに集めうることを示し、強力超音波の利用にはこの種の形状の磁器が有用であることを示した。
- (3) 角柱振動子の振動振幅を測定し、振動姿態を明らかにした。その結果第1共振は単純なピストン振動と考えられるが、第2と第3共振は複雑な振幅分布をもつことが明らかにされた。

- (4) 全方向水中探信儀送受波器を圧電磁器を用いた振動子で構成するとき各振動子に加える信号の位相を人工的に調節すると指向性を任意に変えることができる。48ケの素子で構成しそのうち隣接する18ケの振動子で形成される人工指向特性の指向角が水平方向 7° になるような構造を求めた。
- (5) 圧電磁器はその製造上の制約から大寸法のものを作り得ない。そこで半減角を小さくする方法として小型円音源を稠密に配列した場合の指向性について計算した。とくに中央部と周辺部の振動振巾をかえることにより副極の大きさを非常に小さく抑えることができることを示した。
- (6) 副極を抑える振動姿態として屈曲振動の利用を考え、その指向性を計算した。

結 言

各章で述べてきた研究結果を要約すると次のようになる。

- (1) 強誘電性磁器の誘電余効現象について実験的研究を行ないその機構を明らかにした。すなわち誘電余効現象は、結晶の誘電分極の変化に伴う空間電荷の移動と機械的歪のクリープ現象とに關係し、強誘電物質特有の性質であるということが出来る。(第2, 3, 4, 6章)
- (2) 誘電余効現象は磁器の絶縁破壊、分極反転および残留分極の経時変化に影響を及ぼすことを明らかにし、この現象を利用した新しい磁器の分極処理法を見出した。(第3, 4, 6, 10章)
- (3) 強誘電性磁器を用いた非直線材料として2成分系固溶体より3成分系の $\text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ および $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ 系固溶体が優れていることを明らかにし、低電圧で動作させるものとして BaTiO_3 磁器半導体の障壁容量を利用する方法を開発した(第7章)
- (4) 強誘電性磁器非直線素子の応用として強誘電体パラメトロンを試作して実用性を確かめた。現在ではフェライト磁器に比べて消費電力の点で劣るが材料研究が進めば高速度パラメトロン素子として期待される。また記憶素子への応用についても実験を行ない実用の可能性を示した。(第8章)
- (5) 有限な寸法を有する振動子の共振周波数は、3次元結合振動の概念を用いると簡単な数式であらわされ、圧電磁器振動子を用いた実験結果と非常に良く一致することを明らかにした。これにより強誘電性磁器を電気音響変成器に応用する場合の設計が容易になった。(第11章)
- (6) 2次元結合振動理論の誤差を求め、結合振動の周波数方程式を補正して、材料定数の簡便な測定法を確立し、さらに3次元結合振動理論の誤差を推定した。(第11章)
- (7) 結合振動を用いると振動子の寸法を変えることによりその温度特性を制御できることを示した。(第12章)
- (8) 強誘電性磁器の弾性的性質の温度特性を測定して振動子設計の基礎資料を得るとともに、特殊な振動子について試作実験を行ない、実用性について検討を加えた。(第12, 13章)
- (9) 水中超音波送受波器に圧電磁器を用いる場合、製造可能な振動子の寸法に制限があるので、配列方法と指向性の關係について検討し、設計法を明らかにした。(第13章)

謝

辞

本研究は京都大学教授田中哲郎博士の御指導の下に行なわれたものであり、終始御懇切なる御指示と御鞭撻を頂いたことに對し深甚な謝意を表します。

またこの研究を始めた当初から有益な助言をいただいた猪口敏夫氏を始め、実験に協力していただいた川村博美氏、南井喜一氏、岡田八郎氏、高橋政雄氏、河合寛二氏、中村韶氏ならびに田中研究室の方々に深謝致します。さらに本研究の遂行に當りチタン酸バリウム実用化研究会始め多くの方々から戴いた御好意と御支授に対して厚くお礼を申し上げます。

246 項欠

付録 A 磁器を冷却するのに要する時間

磁器内の熱伝導方程式は良くしられているように次式で与えられる。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\lambda}{c\gamma} \frac{d^2\theta}{dx^2} \quad (\text{A } 1)$$

θ は温度, t は時間, λ は熱伝導率, c は比熱, γ は比重である。 x は表面から測った距離である。

誘電余効の実験に用いられた試料の両面には銀電極が焼付けてあり, これを多量の四塩化炭素液中に浸すので両面から冷却されるものと仮定する。試料の厚さを $2l$ とすると対称性から $x=0$ と $x=l$ の間の磁器について考えれば良い。

いま

$$\frac{\lambda}{c\gamma} = a \quad (\text{A } 2)$$

とおくと (A 1) 式は次の解を有する。

$$\theta(x, t) = \sum e^{-ak^2t} (A_k \cos kx + B_k \sin kx) + K_0 + K_1 x \quad (\text{A } 3)$$

つぎに境界条件を考えてみる。

(1) 試料はまづ 140°C 一定に保持されるのであるから

$$t=0 \text{ ですべての } x \text{ に対して } \theta(x, 0) = \theta_0 (= 140^\circ\text{C}) \quad (\text{A } 4)$$

(2) 上記の試料を四塩化炭素中に浸すと両面から冷却される。両端面は常に室温に保持されるとする

$$x=0 \text{ ですべての } t \text{ に対して } \theta(0, t) = \theta_r (= 10^\circ\text{C}) \quad (\text{A } 5)$$

(3) 次第に冷却されてゆくが, 対称性から考えて

$$x=l \text{ においてすべての } t \text{ に対して } \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=l} = 0 \quad (\text{A } 6)$$

(4) 最後には試料は室温にまで冷却されるから

$$t=\infty \text{ ですべての } x \text{ に対して } \theta(x, \infty) = \theta_r \quad (\text{A } 7)$$

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{t=\infty} = 0 \quad (\text{A } 8)$$

まづ (A 3) 式に (A 7) と (A 8) 式の条件を代入すると

$$\theta(x, \infty) = K_0 + K_1 x = \theta_r \quad (\text{A } 9)$$

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{t=\infty} = K_1 = 0. \quad (\text{A } 10)$$

したがって

$$K_0 = \theta_r \quad (\text{A } 11)$$

ここで便宜上 $(\theta - \theta_r)$ を θ において (A 5) 式の条件を入れる。

$$\sum e^{-ak^2t} (A_k) = 0 \quad (\text{A } 12)$$

したがって

$$A_k = 0 \quad (\text{A } 13)$$

となる。(A 6) 式の条件を入れると

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=l} = -\sum e^{-ak^2t} k B_k \cos kl = 0 \quad (\text{A } 14)$$

すべての t に対して成立するから

$$\cos kl = 0 \quad (\text{A } 15)$$

となる。すなわち

$$k = \frac{2n+1}{2} \frac{\pi}{l} \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (\text{A } 16)$$

となる。最後に (A 4) 式の条件を入れる。

$$\theta(x, 0) = \sum B_k \cos kx = \theta_0 - \theta_r = \Delta\theta \quad (\text{A } 17)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos \frac{2n+1}{2} \frac{\pi}{l} x = \Delta\theta \quad (\text{A } 18)$$

これはフーリエ級数であるから次のようにして係数 B_n は求められる。

$$\begin{aligned} B_n &= \frac{2}{l} \int_0^l \Delta\theta \cos \frac{2n+1}{2} \frac{\pi}{l} x dx \\ &= \frac{4 \Delta\theta}{(2n+1) \pi} \quad (n=0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (\text{A } 19)$$

結局 (A 3) 式は次のようになる。

$$\theta(x, t) = \frac{4 \Delta\theta}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\left(\frac{2n+1}{2} \frac{\pi}{l}\right)^2 at} \sin \left(\frac{2n+1}{2} \frac{\pi}{l} x\right) \quad (\text{A } 20)$$

この式を用いて次に計算した結果を示す。

$$l = 0.1 \text{ cm}$$

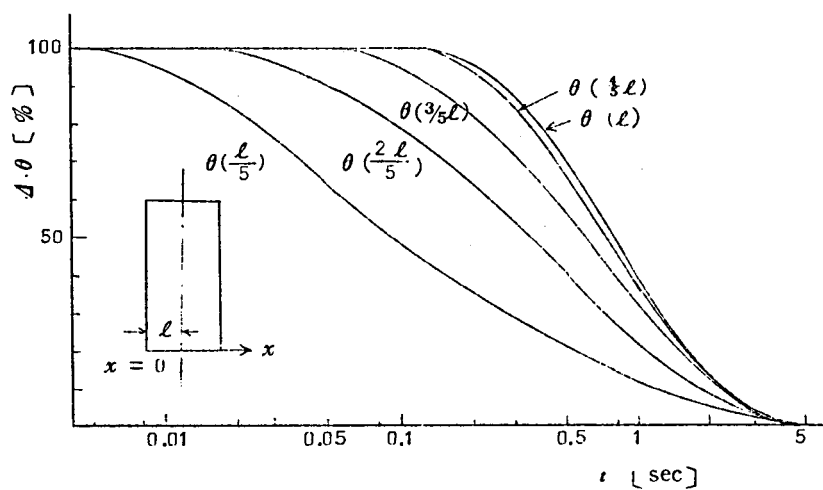
$$\lambda = 3.2 \times 10^{-3} \text{ cal/cm, s, } ^\circ\text{C}$$

$$\gamma = 5.5 \text{ g/cm}^3$$

$$c = 0.124 \text{ cal/g, } ^\circ\text{C}$$

として計算した結果が第A1図である。

この結果からは室温になるまでの時間は約5秒ということになる。



第 A.1 図

付録 B 容量変化の緩和時間の計算

$$C = C_0 + C_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + C_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (\text{B } 1)$$

いま $t \gg \tau_1$ である時間 t' における実測値 C' が得られたとすると

$$C' = C_0 + C_2 e^{-\frac{t'}{\tau_2}} \quad (\text{B } 2)$$

となる。対数関数を簡単化するために

$$x^a = e^{-\frac{t'}{\tau_2}} \quad (\text{B } 3)$$

とおく。未知数は C_0 , C_2 および τ_2 (あるいは x) の3つであるから、測定値も t' より長時間の t'' と t''' におけるそれぞれの測定値 C'' と C''' を用いる必要がある。このとき

$$\frac{t'}{t''} = \frac{1}{2} \quad , \quad \frac{t'}{t'''} = \frac{1}{3} \quad (\text{B } 4)$$

の関係にあるように t' , t'' , および t''' を定めると都合が良い。すなわち

$$C' = C_0 + C_2 x^a \quad (\text{B } 5)$$

$$C'' = C_0 + C_2 x^{2a} \quad (\text{B } 6)$$

$$C''' = C_0 + C_2 x^{3a} \quad (\text{B } 7)$$

となるから (B 6) - (B 5) と (B 7) - (B 6) とから

$$C' - C'' = C_2 x^a (1 - x^a) \quad (\text{B } 8)$$

$$C'' - C''' = C_2 x^{2a} (1 - x^a) \quad (\text{B } 9)$$

が得られる。したがって上の2式から

$$\frac{C' - C''}{C'' - C'''} = \frac{1}{x^a} \quad (\text{B } 10)$$

となり τ_2 が求まる。 τ_2 が求まれば C_0 と C_2 とは直ちに求めることができる。

つぎに $t \ll \tau_2$ なる時間における実測値を用いて上と同様の方法により τ_1 を定め、ついで C_0 と C_1 を計算する。

付 録 C 自発分極による電界の計算

BaTiO₃ についての詳しい結晶解析の結果によれば第C・1図に示すように Ti イオンが対称の中心から少しずれているために自発分極を生ずる。この結果を用いてBaTiO₃ 単位胞を等価な電気双極子におきかえて、それらが作る電界を求めてみる。

第C・1図から正負各イオンの中心位置を求めるとBa⁺²Ti⁺⁴O₃⁻² であるから

$$+ \text{イオンの中心} = \frac{0.12 \times 4 + 0.06 \times 2}{6} = 0.10 \text{ \AA}$$

$$- \text{イオンの中心} = \frac{0 \times 4 - 0.03 \times 2}{6} = -0.01 \text{ \AA}$$

となり、第C・2図に示すようにc軸上で+6e

と-6eの電荷が0.11 Å離れて向き合っていることになる。いまこの±6eの電荷が半径rの球状をしているとし、その球が重なり合っているために26 μC/cm²の自発分極しか示さないと等価的に考える。第C・3図から重なり合っているところの体積V_xはいま球の中心間の距離を2xとすると

$$\begin{aligned} V_x &= 2 \int_0^\theta \pi (r \sin \theta)^3 d\theta \\ &= \pi r^3 \left[-\frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{6} \cos 3\theta \right] + \frac{4}{3} \pi r^3 \end{aligned}$$

ただし

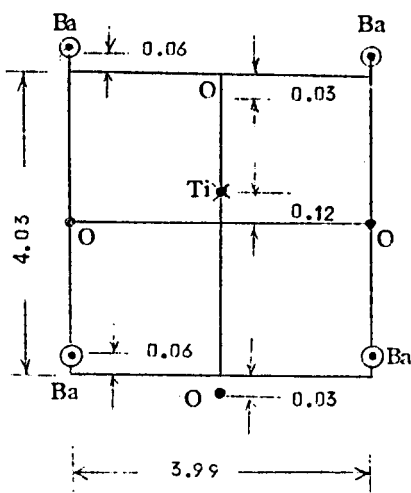
$$\cos \theta = \frac{x}{r}$$

である。

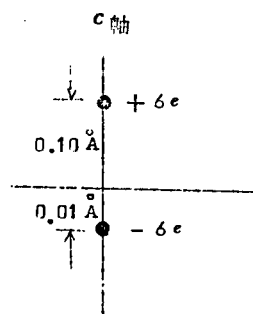
$\frac{4}{3} \pi r^3$ で6eの電荷であるから有効な電荷P_eは

$$P_e = 6e \times \frac{\pi r^3 \left(-\frac{3}{2} \cos \theta - \frac{1}{6} \cos 3\theta \right)}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{9e}{4} \left(3 \cos \theta - \frac{1}{3} \cos 3\theta \right)$$

$$= c (9 \cos \theta - 3 \cos^3 \theta)$$



第C・1図



第C・2図

ここで $2x=0.11$ で $P_e=0.26e$ になるような r を求める。上式に $P_e=0.26e$ を代入すると

$$3 \cos^3 \theta - 9 \cos \theta + 0.26 = 0$$

$\cos \theta \ll 1$ とすると

$$\cos \theta \simeq 0.029 = \frac{x}{r}$$

$$r = \frac{x}{0.029} \simeq 1.9 \text{ \AA}$$

となる。

つぎに重なっていない部分の重心の位置を求める。対称性から考えて当然中心軸上にあるから、重心間の距離を $2y$ とする。

$$\text{重なっていない部分の体積} \quad \pi r^3 (2 \cos \theta - \frac{2}{3} \cos^3 \theta)$$

$$\text{重なっている部分の体積} \quad \pi r^3 (\frac{4}{3} - 2 \cos \theta + \frac{2}{3} \cos^3 \theta)$$

第 C.3 図

球の重心は第 C.3 図で、 $x=0.055 \text{ \AA}$ のところにある。したがって次式が成立する。

$$0.055 \times (\frac{4}{3} - 2 \cos \theta + \frac{2}{3} \cos^3 \theta) = (y - 0.055) (2 \cos \theta - \frac{2}{3} \cos^3 \theta)$$

$\cos \theta = 0.029$ を代入して y を求めると

$$y = 1.27 \text{ \AA}$$

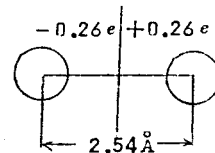
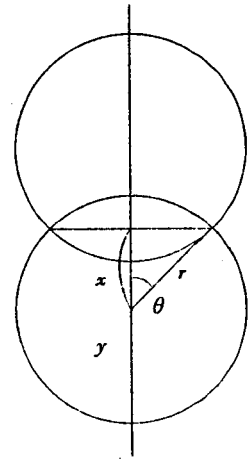
以上の結果から BaTiO_3 単位胞は第 C.4 図に示すような電気双極子と等価的に考えられる。このような電気双極子 1 ケの作る電界は次式で計算できる。双極子の軸方向距離 x (\AA) における電界 E は

$$E = \frac{0.26e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \left[\frac{1}{x^2} - \frac{1}{(x+2.54)^2} \right] \times 10^{20} \quad (\text{V/m})$$

この式で計算した結果が第 C.5 図に示されている。

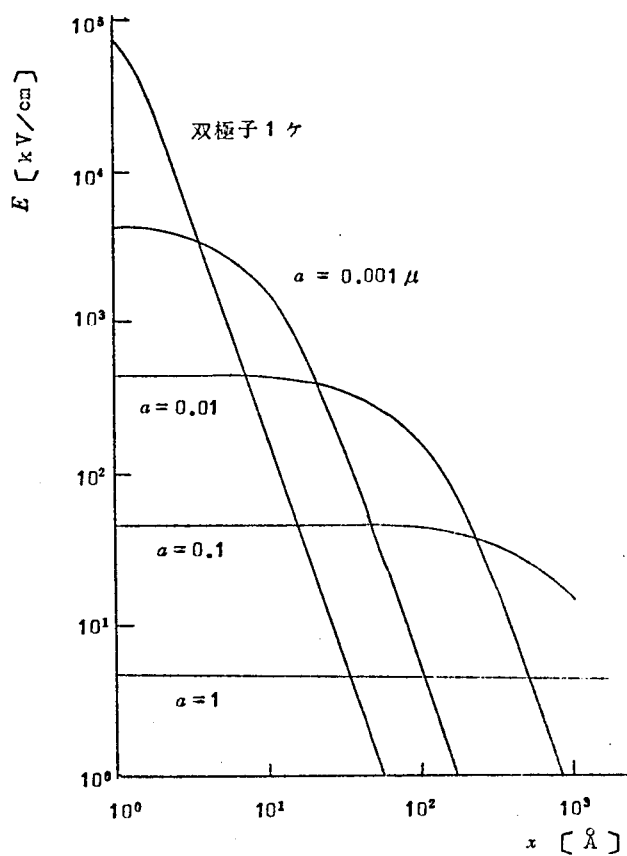
つぎに $\sigma \text{ C/m}^2$ の表面電荷密度をもつ半径 $a \text{ m}$ の円板が 2.54 \AA だけ距って相対している電気二重層が、円板に垂直な方向に作る電界は

$$E = \frac{\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} \left(\frac{x+2.54}{\sqrt{a^2 + (x+2.54)^2}} - \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} \right)$$



第 C.4 図

で計算できる。 $\sigma = 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $a = 0.001 \mu, 0.01 \mu, 0.1 \mu, \text{および} 1.0 \mu$
 としたときの計算結果が第C.5図に示されている。



第 C. 5 図

付録 D 分極処理に伴う電気機械結合係数の計算

(4.11) 式の計算についてのべる。

$$k_r = k_1 + k_0 \left(1 - 2 \int_0^{90^\circ} \frac{\sin 2\theta}{2} d\theta \exp \left\{ t A \exp - \frac{W - \varphi_m \sqrt{\cos \theta}}{kT} \right\} \right) \quad (D.1)$$

積分は積分範囲を20分割してその代数和で近似した。分割は

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin 2\theta = 0.05 \quad (D.2)$$

となるように θ_1 と θ_2 を定めた。 φ_m にかかる $\sqrt{\cos \theta}$ の θ は θ_1 と θ_2 の中心値をとった。したがって (D.1) 式は

$$k_r = k_1 + k_0 \left(1 - 0.05 \sum_{\theta} \exp \left(t A \exp - \frac{W - \varphi_m \sqrt{\cos \theta}}{kT} \right) \right) \quad (D.3)$$

となる。

次に各数値について述べる。

- (1) 20℃において、 $k_1 + k_0 = 0.40$ ， $k_1 = 0.07$ および 80℃において $k_1 + k_0 = 0.30$ ， $k_1 = 0.075$ なる値はそれぞれ実験値に合うように定めた。
- (2) $A = 83$ は第4.3.3節に述べたように単結晶についての実験値から定めた。
- (3) 20℃における $W_{20} = 0.48$ eV と 80℃における $W_{80} = 0.405$ eV はそれぞれの温度における自発分極の値 $\sigma_{20} = 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $\sigma_{80} = 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と次の関係を満足するように定めた。

$$\frac{W_{20}}{W_{80}} = \frac{\sigma_{20}}{\sigma_{80}}$$

- (4) φ_m は (4.5) 式で計算した。外部電界が $10 \text{ kV}/\text{cm}$ のときには本文に示したように $\varphi_m = 0.34$ eV となる。20℃と80℃における φ_m をそれぞれ φ_{m20} と φ_{m80} とすると

$$\frac{\varphi_{m20}}{\varphi_{m80}} = \sqrt{\frac{\sigma_{20}}{\sigma_{80}}}$$

なる関係を満足するように定めた。

付録 E パラメトロン発振の立上り時定数, 発振時の位相角

強誘電体パラメトロンの特性方程式は (8.29) 式から

$$\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{j\frac{\omega_0}{2}L} + j\frac{\omega_0}{2}C'_0\right) = -j\frac{\omega_0}{2}\left(\frac{\Delta C_1}{2}e^{-j2\varphi} + \frac{3}{4}\Delta C_2V^2\right) \quad (\text{E} \cdot 1)$$

で与えられる。いま

$$\frac{\omega_0}{2} = \omega (1 - j\kappa) \quad (\text{E} \cdot 2)$$

とくと κ は発振の立上りの時定数をあらわすもので, 次第に減衰して 0 になる数である。

(8.30) 式と同じように

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\omega^2 L C'_0} &= 1 - \alpha' & , & & \frac{1}{\omega C'_0 R} &\cong \frac{\frac{\omega_0}{2}}{C'_0 R} = \mu' \\ \frac{\Delta C_1}{C'_0} &= r & , & & \frac{\Delta C_2}{2 C'_0} &= \beta' \end{aligned} \right\} \quad (\text{E} \cdot 3)$$

において (E.1) 式に代入すると

$$j\mu' + \frac{1 - \alpha'}{(1 - j\kappa)^2} - 1 = \frac{r}{2}e^{-j2\varphi} + \frac{3}{2}\beta'V^2 \quad (\text{E} \cdot 4)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} (1 - j\kappa)^{-2} &= (1 - 2j\kappa)^{-1} = 1 + 2j\kappa \\ \kappa(1 - \alpha') &= \kappa' \end{aligned} \right\} \quad (\text{E} \cdot 5)$$

において整理すると

$$-\frac{\alpha'}{r} + j\left(\frac{2\kappa'}{r} + \frac{\mu'}{r}\right) = \frac{1}{2}e^{-j2\varphi} + \frac{3\beta'}{2r}V^2 \quad (\text{E} \cdot 6)$$

発振条件は $V=0$ として

$$\frac{r^2}{4} = \alpha'^2 + (2\kappa' + \mu')^2 \quad (\text{E} \cdot 7)$$

となる。 κ' はやはり立上りの時定数を示すもので, r と損失 μ' および同調のずれ α' に関係し, r の大なるほどまた α' , μ' の小なるほど大きい。(E.6) 式より発振時の位相角, および発振が定常状態に達したときの位相角を求めることができる。立上る時の位相角は

$V=0$ として

$$\varphi_m = -\frac{1}{2} \cos^{-1} - \frac{2\alpha'}{r} \quad (\text{E. 8})$$

となる。定常状態の位相角（整形位相角）は

$$\varphi_f = -\frac{1}{2} \cos^{-1} - \left(\frac{2\alpha'}{r} + \frac{3\beta'}{r} V^2 \right) \quad (\text{E. 9})$$

である。

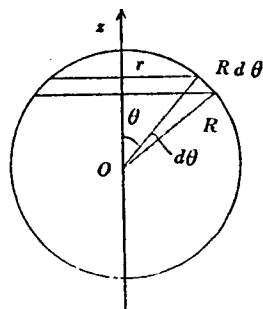
付録 G 分極の大きさの計算

分極軸が等方的に分布しているとする。第 G.1 図で z 軸となす角 θ が 0° から 45° の範囲にある成分が z 軸方向に寄与する分極の大きさを計算する。

まず z 軸となす角が θ と $\theta + d\theta$ の間にはさまれた部分が z 軸方向に寄与する分極の大きさ dP は球の半径を R とすると $dP = 2\pi R^2 \sin \theta \, R d\theta \, P_s \cos \theta$ (G.1)

したがって

$$\begin{aligned} P_1 &= 2\pi R^2 P_s \int_0^{\frac{\pi}{4}} \sin \theta \cos \theta \, d\theta \\ &= \frac{1}{2} \pi R^2 P_s \end{aligned} \quad (\text{G.2})$$



第 G.1 図

球の全表面積は $4\pi R^2$ であるから

$$P_1 = \frac{1}{8} P_s \quad (\text{G.3})$$

同様に $45^\circ \sim 90^\circ$ の部分も $\frac{1}{8} P_s$, $90^\circ \sim 135^\circ$, $135^\circ \sim 180^\circ$ の部分もそれぞれ $\frac{1}{8} P_s$ ずつになる。

付 録 H 圧電効果による歪の計算

つぎに示す理想的なモデルについて計算する。

- (1) 各分域は分極軸方向に c_0 、それに垂直な方向に a_0 の四角柱であるとする。
- (2) 結晶は密に充填され、圧電効果による変形後も密な状態になっているとする。

まず z 軸方向に電界を加えたとき、
 z 軸となす角が 0° から 45° までの間
 にある部分の圧電効果を計算する。 d_{33}
 による縦方向の伸び、および d_{31} によ
 る横方向の縮みがある。いま観測方向
 は x 軸方向とする。単位体積中の各分
 域の分極軸の方向は一様に分布してい
 て、 c_0 軸は分極軸に一致しているか
 ら、半径 R 、厚さ c_0 の球殻を考える。
 この R は単位体積中の分域が全部で球
 面を作り上げるのに要する半径で、単
 位体積中の分域の数は $\frac{1}{c_0} \frac{1}{a_0^2}$ である。
 いま考えている球面には各分域が a_0^2
 の面積をもって $\frac{1}{c_0} \frac{1}{a_0^2}$ 個あるから

$$4\pi R^2 = \frac{1}{c_0} \frac{1}{a_0^2} \times a_0^2 = \frac{1}{c_0}$$

$$R^2 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1}{c_0} \quad (\text{H.1})$$

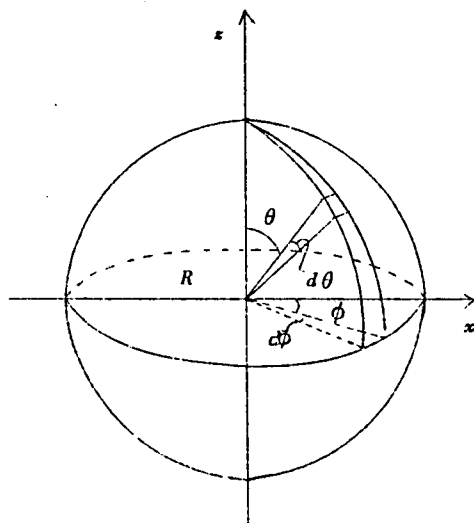
球面上の $R d\theta \times R \sin\theta d\phi$ の微小面積を占める分域について考える。外部電界 E_{ex} が
 加わると d_{33} による伸びは

$$R^2 \sin\theta d\theta d\phi \cdot E_{ex} \cos\theta \cdot d_{33} \cdot c_0$$

で、この x 軸方向成分は

$$R^2 \sin\theta d\theta d\phi \cdot E_{ex} \cos\theta \cdot d_{33} c_0 \cos\phi \sin\theta \quad (\text{H.2})$$

同様に d_{31} による伸びの x 軸方向成分は



第 H.1 図

$$R^2 \sin \theta d\theta d\phi \cdot E_{ex} \cos \theta d_{31} a_0 \cos \phi \cos \theta \quad (\text{H.3})$$

となる。ゆえに観測される歪 Δx は

$$\Delta x = E_{ex} R^2 \sin \theta \cos \theta \cos \phi d\theta d\phi \times (c_0 d_{33} \sin \theta + a_0 d_{31} \cos \theta) \quad (\text{H.4})$$

いま考えている $0^\circ \sim 45^\circ$ の範囲を考えると

$$\begin{aligned} (\Delta x)_{0 \sim 45^\circ} &= E_{ex} R^2 c_0 d_{33} \int_0^{\frac{\pi}{4}} \sin^2 \theta \cos \theta d\theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} 4 \cos \phi d\phi \\ &\quad + E_{ex} R^2 a_0 d_{31} \int_0^{\frac{\pi}{4}} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} 4 \cos \phi d\phi \\ &= E_{ex} R^2 \left[c_0 d_{33} \frac{\sqrt{2}}{3} + a_0 d_{31} \frac{1}{3} (4 - \sqrt{2}) \right] \quad (\text{H.5}) \end{aligned}$$

(H.1) 式の結果を代入すると

$$(\Delta x)_{0 \sim 45^\circ} = \frac{E_{ex}}{12\pi} \left[\sqrt{2} d_{33} + (4 - \sqrt{2}) \frac{a_0}{c_0} d_{31} \right] \quad (\text{H.6})$$

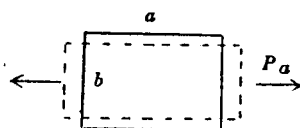
さらに $135^\circ \sim 180^\circ$ の部分の分域が逆転するとこの2倍になる。

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{6\pi} E_{ex} \left[\sqrt{2} d_{33} + (4 - \sqrt{2}) \frac{a_0}{c_0} d_{31} \right] \quad (\text{H.7})$$

付 録 I 結合係数とポアッソン比

(1) 2次元弾性体

第 I. 1 図に示すような矩形板に a 方向に張力 P_a が働くとき, a および b 方向にそれぞれ Δa および Δb だけ伸びたとすると



第 I. 1 図

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_a}{b} &= s_{aa} \frac{\Delta a}{a} + s_{ab} \frac{\Delta b}{b} \\ 0 &= s_{ba} \frac{\Delta a}{a} + s_{bb} \frac{\Delta b}{b} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I. 1})$$

が成立つ。ここに s_{aa} , s_{bb} , s_{ab} および s_{ba} は弾性スチフネス定数で等方性材料では

$$s_{aa} = s_{bb}, \quad s_{ab} = s_{ba} \quad (\text{I. 2})$$

である。ポアッソン比 σ は

$$\sigma = - \frac{\Delta b}{b} \bigg/ \frac{\Delta a}{a} = \frac{s_{ab}}{s_{aa}} \quad (\text{I. 3})$$

(2) 3次元弾性体

三辺の長さが a , b および c なる矩形柱の a 方向に張力 P_a を加えたとき各方向の伸びを Δa , Δb および Δc とすると

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_a}{bc} &= s_{aa} \frac{\Delta a}{a} + s_{ab} \frac{\Delta b}{b} + s_{ac} \frac{\Delta c}{c} \\ 0 &= s_{ba} \frac{\Delta a}{a} + s_{bb} \frac{\Delta b}{b} + s_{bc} \frac{\Delta c}{c} \\ 0 &= s_{ca} \frac{\Delta a}{a} + s_{cb} \frac{\Delta b}{b} + s_{cc} \frac{\Delta c}{c} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I. 4})$$

が成立する。等方性材料では

$$s_{aa} = s_{bb} = s_{cc}, \quad s_{ab} = s_{bc} = s_{ca} \quad (\text{I. 5})$$

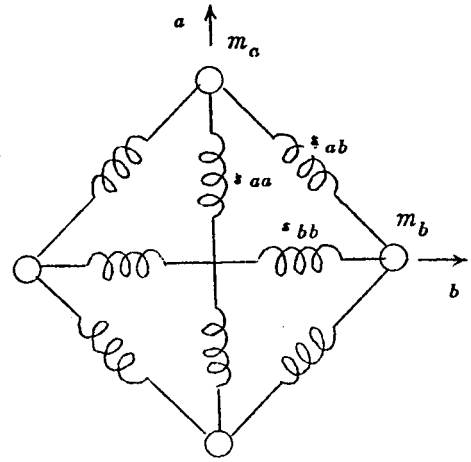
であるからポアッソン比は次式のようにになる。

$$\sigma = - \frac{\Delta b}{b} \bigg/ \frac{\Delta a}{a} = \frac{s_{ab}}{s_{aa} + s_{ab}} \quad (\text{I. 6})$$

(3) 2次元結合振動の電氣的等価回路

矩形板の結合振動を模型的に第 I. 2 図に示すように等価集中質量 m_a と m_b および等価集中スチフネス s_{aa} , s_{bb} および s_{ab} なる振動系と考え、 a 方向に力 P_a が働いたときの運動方程式をたてると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_a}{b} &= \frac{m_a}{b} \frac{d^2(\Delta a)}{dt^2} + s_{aa} \frac{\Delta a}{a} + s_{ab} \frac{\Delta b}{b} \\ 0 &= s_{ab} \frac{\Delta a}{a} + \frac{m_b}{a} \frac{d^2(\Delta b)}{dt^2} + s_{bb} \frac{\Delta b}{b} \end{aligned} \right\} \quad (I. 7)$$



第 I. 2 図

加えた力が角周波数 ω で正弦的に変化すると

変位 Δa と Δb も正弦的に変化すると考えられる。機械系と電気系の対応性により

$$\left. \begin{aligned} P_a &\rightarrow V_a, \quad \Delta a \rightarrow q_a, \quad \Delta b \rightarrow q_b \\ m_a &\rightarrow L_a, \quad m_b \rightarrow L_b, \\ \frac{b}{a} s_{aa} &\rightarrow \frac{1}{C'_a}, \quad \frac{a}{b} s_{bb} \rightarrow \frac{1}{C'_b}, \quad s_{ab} \rightarrow \frac{1}{C_m} \end{aligned} \right\} \quad (I. 8)$$

とおき、さらに

$$\frac{1}{C'_a} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_m}, \quad \frac{1}{C'_b} = \frac{1}{C_b} + \frac{1}{C_m} \quad (I. 9)$$

とおくと $\frac{dq}{dt} = I$ であるから (I. 7) 式は

$$\begin{aligned} V_a &= (j\omega L_a + \frac{1}{j\omega C'_a}) I_a + \frac{1}{j\omega C_m} (I_a + I_b) \\ 0 &= \frac{1}{j\omega C_m} (I_a + I_b) + (j\omega L_b + \frac{1}{j\omega C'_b}) I_b \end{aligned} \quad (I. 10)$$

となり、第 1.12.4 図の等価回路が得られる。したがって (1.1.6.2) 式から

$$\delta^2 = \frac{\frac{1}{C_m^2}}{(\frac{1}{C'_a} + \frac{1}{C_m})(\frac{1}{C'_b} + \frac{1}{C_m})} = \frac{s_{ab}^2}{s_{aa} s_{bb}} \quad (I. 11)$$

となり，等方性の場合は (I・2) 式の条件を入れて

$$\delta^2 = \sigma^2 \quad (\text{I} \cdot 12)$$

となる。

(4) 3次元結合振動の電氣的等価回路

2次元の場合の (I・7) 式を3次元に拡張すると

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_a}{bc} &= \frac{m_a}{bc} \frac{d^2(\Delta a)}{dt^2} + s_{aa} \frac{\Delta a}{a} + s_{ab} \frac{\Delta b}{b} + s_{ac} \frac{\Delta c}{c} \\ 0 &= s_{ba} \frac{\Delta a}{a} + \frac{m_b}{ca} \frac{d^2(\Delta b)}{dt^2} + s_{bb} \frac{\Delta b}{b} + s_{bc} \frac{\Delta c}{c} \\ 0 &= s_{ca} \frac{\Delta a}{a} + s_{cb} \frac{\Delta b}{b} + \frac{m_c}{ab} \frac{d^2(\Delta c)}{dt^2} + s_{cc} \frac{\Delta c}{c} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} \cdot 13)$$

となる。ここで

$$\left. \begin{aligned} P_a &\rightarrow V_a, \quad \Delta a \rightarrow q_a, \quad \Delta b \rightarrow q_b, \quad \Delta c \rightarrow q_c \\ m_a &\rightarrow L_a, \quad m_b \rightarrow L_b, \quad m_c \rightarrow L_c \\ \frac{bc}{a} s_{aa} &\rightarrow \frac{1}{C_a}, \quad \frac{ac}{b} s_{bb} \rightarrow \frac{1}{C_b}, \quad \frac{ba}{c} s_{cc} \rightarrow \frac{1}{C_c} \\ c s_{ab} &\rightarrow \frac{1}{C_{ab}}, \quad a s_{bc} \rightarrow \frac{1}{C_{bc}}, \quad b s_{ca} \rightarrow \frac{1}{C_{ca}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} \cdot 14)$$

とおき，

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{C_{a1}} &= \frac{1}{C_a} - \frac{1}{C_{ab}} - \frac{1}{C_{ac}} \\ \frac{1}{C_{b1}} &= \frac{1}{C_b} - \frac{1}{C_{bc}} - \frac{1}{C_{ab}} \\ \frac{1}{C_{c1}} &= \frac{1}{C_c} - \frac{1}{C_{ac}} - \frac{1}{C_{bc}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} \cdot 15)$$

とおくと (I・13) 式を書きかえて第11.2.5図の等価回路が得られる。ここで (11.67)

式から

$$\kappa_{ab}^2 = \frac{1}{C_{ab}} / \frac{1}{C_a} \frac{1}{C_b} = \frac{s_{ab}^2}{s_{aa} s_{bb}} \quad (\text{I} \cdot 16)$$

となる。等方性の場合 (I・5) 式を考慮すると

$$\kappa_{ab} = \kappa_{bc} = \kappa_{ca} = \frac{s_{ab}}{s_{aa}} = \kappa \quad (\text{I.17})$$

となる。したがって (I.6) 式から

$$\sigma = \frac{\kappa}{1 + \kappa} \quad (\text{I.18})$$

となり (1.68) 式のようにおくことができる。

付 録 J 電気機械結合係数と弾性定数

圧電現象の基本式は

$$S = d E + s^E T \quad (\text{J.1})$$

$$D = \epsilon^T E + 4 \pi d T \quad (\text{J.2})$$

で与えられる。 S は歪, T は応力である。

自由な状態 ($T=0$) で電界 E を加えると電気入力 U_i は単位体積当り

$$U_i = \frac{1}{2} \epsilon^T E^2 \quad (\text{J.3})$$

である。このとき $S = d E$ なる歪が発生しているので, U_i の中には電氣的に蓄えられるものの他に機械的に変換されるものも含んでいる。機械的に取出し得る出力 U_a は

$$U_a = \frac{1}{2} \frac{1}{s^E} S^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{s^E} d^2 E^2 \quad (\text{J.4})$$

であるから

$$k = d \sqrt{\frac{1}{\epsilon^T s^E}} \quad (\text{J.5})$$

となる。

逆に $E=0$ の状態で T なる応力を加えたとき機械的に与えられる入力 U_i は単位体積当り

$$U_i = \frac{1}{2} s^E T^2 \quad (\text{J.6})$$

でこのとき $D = d T$ なる電気変位を生じている。これから電氣的に取出し得る出力 U_a は

$$U_a = \frac{1}{2} \frac{D^2}{\epsilon^T} = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon^T} d^2 T^2 \quad (\text{J.7})$$

$$k = d \sqrt{\frac{1}{\epsilon^T s^E}} \quad (\text{J.8})$$

となる。

(J.1) と (J.2) 式を変換して E と T を求めると

$$T = \frac{\epsilon^r S - d D}{\epsilon^r s^E - d^2} \quad (\text{J.9})$$

$$E = \frac{dS - s^E D}{d^2 - \epsilon^r s^E} \quad (\text{J.10})$$

となる。拘束された状態では $S = 0$ したがって

$$E = \frac{s^E}{\epsilon^r s^E - d^2} D \quad (\text{J.11})$$

$$\epsilon^s = \frac{\epsilon^r s^E - d^2}{s^E} = \epsilon^r (1 - k^2) \quad (\text{J.12})$$

となる。つぎに $D = 0$ のとき T と S の関係を求めると

$$T = \frac{\epsilon^r S}{\epsilon^r s^E - d^2} \quad (\text{J.13})$$

$$s^D = \frac{\epsilon^r s^E - d^2}{\epsilon^r} = s^E (1 - k^2) \quad (\text{J.14})$$

文 献 目 録 (著 者 発 表 の も の)

第 1 部

- (A. 1) 田中 川端 岡田 : 電気学会連大 (1961-4) 464
- (A. 2) 川端 南井 田中 : 電気学会連大 (1962-4) 407
- (A. 3) 川端 岡田 田中 : 電気学会関西支部連大 (1961-10) 5-18
- (A. 4) 川端 南井 田中 : 電気学会連大 (1962-4) 408
- (A. 5) 川端 南井 田中 : 電気学会関西支部連大 (1961-10) 5-20
- (A. 6) 田中 川端 南井 岡田 : 電気学会連大 (1961-4) 462
- (A. 7) 川端 田中 : 物理学会 (1961-4) 35
- (A. 8) 阿部 田中 川端 河合 : 電気学会連大 (1955-4) 235
- (A. 9) 田中 川端 川村 : 電気学会連大 (1956-4) 235
- (A. 10) 川端 : 京大電気関係教室研究談話会 (1962-12) 46, 109

第 2 部

- (A. 11) 川端 南井 岡田 田中 : 電気学会関西支部連大 (1961-10) 5-21
- (A. 12) 田中 川端 南井 : 電気学会連大 (1961-4) 463
- (A. 13) 田中 川端 : 電気学会関西支部連大 (1955-10) 2P22
- (A. 14) 田中 川端 : 電気学会連大 (1956-4) 187
- (A. 15) 田中 川端 : 物理学会 (1959-10) 200
- (A. 16) 川端 田中 : 電気学会関西支部連大 (1959-10) 73
- (A. 17) 川端 田中 佐分利 : 電気学会連大 (1960-7) 465
- (A. 18) 佐分利 小沢 田中 川端 : 電気学会連大 (1960-7) 480
- (A. 19) 川端 南井 田中 : 電気学会連大 (1963-4) 601
- (A. 20) 田中 川端 島原 : 電気学会関西支部連大 (1955-10) 2P41
- (A. 21) 田中 川端 川村 : 電気学会連大 (1958-4) 278
- (A. 22) 田中 川端 川村 : 電気学会関西支部連大 (1957-10) 145
- (A. 23) 田中 川端 川村 : 電気学会連大 (1958-4) 351

第 3 部

- (A. 24) 高橋 川端 田中 : 電気学会連大 (1961-4) 469
- (A. 25) 高橋 川端 田中 : 物理学会 (1961-4) 34
- (A. 26) 阿部 田中 川端 : 電気学会関西支部連大 (1954-10) 202
- (A. 27) 川端 南井 田中 : 電気通信学会超音波研究会 (1964-1)
- (A. 28) 南井 川端 田中 : 電気学会連大 (1964-4) 1037
- (A. 29) 川端 南井 田中 : 電気学会連大 (1964-4) 1038
- (A. 30) 川端 中村 田中 : 音響学会 (1964-10) 1
- (A. 31) 南井 川端 田中 : 電気学会関西支部連大 (1963-10) 12-2
- (A. 32) 田中 川端 川村 : 電気学会関西支部連大 (1956-10) 39
- (A. 33) 田中 川端 川村 : 電気学会連大 (1957-4) 567
- (A. 34) 田中 川端 川村 : 音響学会 (1957-5) 89
- (A. 35) 田中 川端 川村 : 電気学会関西支部連大 (1956-10) 38
- (A. 36) 川端 中村 田中 : 電気学会連大 (1964-4) 1039
- (A. 37) 川端 中村 田中 : 音響学会 (1964-5) 11
- (A. 38) 川端 中村 田中 : 電気通信学会電子回路部品材料研究会 (1964-3)
- (A. 39) 阿部 田中 川端 猪口 : 電気学会連大 (1954-5) 196
- (A. 40) 阿部 田中 猪口 川端 : 電気学会連大 (1954-5) 198
- (A. 41) 川端 南井 田中 : 電気通信学会電気音響研究会 (1964-1)
- (A. 42) 田中 川端 河合 : 未発表
- (A. 43) 阿部 田中 川端 河合 : チタン酸バリウム実用化研究会年報第3報
(1958) 13
- (A. 44) 阿部 田中 川端 河合 : チタン酸バリウム実用化研究会年報第3報
(1958) 19

引用文献

- (1) A.F.Devonshire : Advances in Physics 3(1954) 85
- (2) G.Shirane, F.Jona and R.Pepinsky : Proc. IRE 43 (1955)
1738
- (3) W.Kanzig : Solid State Physics 4 (1957) 1
- (4) H.D.Megaw : Ferroelectricity in Crystals (1958)
- (5) 近角聡信 : 強磁性体の磁化機構 (物性物理学講座6) (1958) 247
- (6) 岡小天, 中田修 : 固体誘電体論 (1960) 59
- (7) W.J.Merz : Phys. Rev. 76 (1949) 1221
- (8) H.F.Kay and P.Vousden : Phil. Mag. 40 (1949) 1019
- (9) D.E.Rase and R.Roy : J.A.C.S. 38 (1955) 102
- (10) W.J.Merz : Phys. Rev. 91 (1953) 513
- (11) 岡崎清 : 電学誌 79 (1959) 905
- (12) 坂田好一郎, 岡崎清 : 電学誌 80 (1960) 1460
- (13) 竹山説三 : 電磁気学現象理論 (1944)
- (14) N.W.Taylor and R.Fr.Doran : J.A.C.S. 24 (1941) 103
- (15) F.D.Frechette : Non Crystalline Solid (1958) 279
- (16) Y.Inuishi and S.Uematsu : J.P.S.J. 13 (1958) 761
- (17) P.H.Fang and W.S.Brown : Phys. Rev. 113 (1959) 456
- (18) 岡崎清, 藤本良三 : 電学誌 79 (1959) 181
- (19) 池上清治 : 電気学会関西支部連大 (1960) 30
- (20) 岡崎清 : チタン酸バリウム系高誘電率磁器の電氣的性質に及ぼす諸因子についての
研究 (1958)
- (21) W.P.Mason : J.A.S.A. 27 (1955) 73
- (22) 田中哲郎 : チタン酸バリウムとその応用 (1946)
- (23) 喜安善市, 関口茂, 高島実 : 信学誌 41 (1958) 239
- (24) E.A.Sack : Proc. IRE 46 (1958) 1694
- (25) T.W.Butler : Electronics 32 (1959) 52
- (26) J.P.Remeika : J.A.C.S. 76 (1954) 940

- (27) 阿部清, 田中哲郎 : 電気評論 41 (1953) 6
- (28) C.B.Sawyer and C.H.Tower : Phys. Rev. 35 (1930) 269
- (29) S.Roberts : J.A.C.S. 33 (1950) 63
- (30) W.W.Coffeen : J.A.C.S. 37 (1954) 480
- (31) 日本化学会編 : 化学便覧 (1958)
- (32) 大原儀作 : チタン酸バリウム実用化研究会年報第3報 (1954) 61
- (33) J.W.Mellor : A Comprehensive Treatise on Inorganic
and Theoretical Chemistroy (1943)
- (34) G.Goodman : J.A.C.S. 36 (1953) 368
- (35) B.Jaffe, R.Roth and S.Marzullo : J.Res. NBS 55
(1955) 235
- (36) S.Nomura and S.Sawada : J.P.S.J. 6 (1951) 36
- (37) R.H.Dungan : J.A.C.S. 35 (1952) 318
- (38) S.Nomura : J.P.S.J. 10 (1955) 112
- (39) G.A.Smolenskii and V.A.Isupov : Zh. tekhn. Fiz. 24
(1954) 1375
- (40) M.McQuarrie : J.A.C.S. 38 (1955) 444
- (41) O.Saburi : J.P.S.J. 14 (1959) 1159
- (42) H.A.Sauer and S.S.Flaschen : Proc. Elect. Comp.
Symposium (1959) 41
- (43) W.Shockley : Electrons and Holes in Semiconductors
(1950)
- (44) A.Van Der Ziel : Solid State Physical Electronics
(1957)
- (45) 後藤英一 : 信学誌 38 (1955) 770
- (46) 大島信太郎, 榎本肇, 渡辺昭治 : 信学誌 41 (1958) 971
- (47) 後藤英一 : 電子計算機研究専門委員会 (1955)
- (48) 田中, 川端, 川俣 : 電気学会連大 (1958-4) 277
- (49) 橋本富寿 : 信学誌 40 (1957) 576
- (50) 田中哲郎, 川村博美 : 電気音響研究専門委員会 (1959)

- (51) W.P.Mason : *Acustica* 4 (1954) 200
- (52) 阿部清, 田中哲郎, 宇尾光治 : *電気評論* 39 (1951) 2
- (53) 林重憲, 宇尾光治, 星野聡 : *電学誌* 78 (1958) 1137
- (54) R.Becker und Döring : *Ferromagnetismus* (1939) 287
- (55) 阿部清, 田中哲郎 : *電気評論* 38 (1950) 2
- (56) A.E.H.Love : *The Mathematical Theory of Elasticity*
(1952)
- (57) V.E.Giebe und E.Blechs Schmidt : *Ann. d. Phys.* 5
(1933) 28
- (58) H.Ekstein : *Phys. Rev.* 66 (1944) 108
- (59) H.Mähly and A.Trösch : *Helv. Phys. Acta.* 20 (1947)
253
- (60) M.Onoe : *Proc. Japan National Congress for App. Mech.*
(1955) 423
- (61) 尾上守夫, 倉地正 : *電気学会連大* (1964) 1040
- (62) W.G.Cady : *Piezoelectricity* (1946)
- (63) W.L.Bond, W.P.Mason and H.J.Moskimin : *Phys. Rev.*
82 (1951) 442
- (64) A.F.Devonshire : *Phil. Mag.* 40 (1949) 1040, 42
(1951) 1065
- (65) M.E.Drougard and D.R.Young : *Phys. Rev.* 94 (1954)
1561
- (66) 阿部清, 田中哲郎 : *電気学会関西支部連大* (1952) 33
- (67) ステンツェル著, 早坂寿雄, 小林孝夫共訳 : *音響指向特性の計算* (1944) 27
- (68) L.Rayleigh : *The Theory of Sound* (1945)
- (69) K.Menges 著 西訳 : *海外通信工学* (1942) 97
- (70) 早坂寿雄 : *音響振動論* (1948)
- (71) I.N.Sneddon : *Fourier Transform* (1951) 515